

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO – GEOLOŠKO – NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij rudarstva

**OBRADA OTPADNIH VODA NAKON POSTUPKA GALVANIZACIJE
METALA**

Diplomski rad

Ivan Šetka

R 138

Zagreb, 2016

OBRADA OTPADNIH VODA NAKON POSTUPKA GALVANIZACIJE METALA

IVAN ŠETKA

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za kemiju
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak

Otpadne vode u postupku galvanizacije sadrže visoke koncentracije teških metala koje predstavljaju izravnu opasnost po ekosustav. Teški metali koriste se u postupku prevlačenja materijala, pri čemu nastaju prevlake određenih metala. Ukoliko se teški metali ne uklone iz otpadnih galvanskih voda, može doći do ozbiljnih posljedica po zdravlje ljudi i okoliš. Obrada otpadnih voda nastalih procesom galvanizacije može se provesti kemijskim, elektrokemijskim i biološkim metodama. U radu je kvantitativno ispitan uzorak otpadne vode na sadržaj Ni, Fe, Cu, NO_3^- , CrO_4 , i SO_4^{2-} .

Ključne riječi: teški metali, galvanske otpadne vode, galvanizacija, metode obrade, ekosustav.
Diplomski rad sadrži: 81 stranicu, 27 slika, 14 tablica, 54 reference.

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarskog-geološkog-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Mentor: Dr.sc. Frankica Kapor, redoviti profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr.sc. Frankica Kapor, redoviti profesor RGNF

Dr. sc. Želimir Veinović, docent RGNF

Dr. sc. Dario Perković, docent RGNF

Datum obrane: 16.12.2016., Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet

WASTEWATER TREATMENT AFTER ELECTROPLATING PROCESS

IVAN ŠETKA

Thesis completed in: University of Zagreb

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mining Engineering and Geotechnics
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Wastewaters in electroplating process contain high level concentration of heavy metals, and because of that, they present direct danger for ecosystem. Heavy metals are used in the coating process, which produces covers of certain heavy metals. If the heavy metals are not properly removed from galvanic wastewaters, that can lead to serious consequences for human health and environment. Treatment of wastewaters produced in electroplating process can be carried out with chemical, electrochemical and biological methods. In this paper, sample of wastewater was quantitatively tested for the presence of Ni, Fe, Cu, NO_3^- , CrO_4 and SO_4^{2-} .

Key words: heavy metals, galvanic wastewaters, electroplating process, processing methods, ecosystem.

Thesis contains: 81 pages, 27 figures, 14 tables, 54 references.

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Supervisor: PhD Frankica Kapor, Full Professor

Reviewers: PhD Frankica Kapor, Full Professor

PhD Želimir Veinović Assistant Professor

PhD Dario Perković Assistant Professor

Date of defense: December 16th, 2016., University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. GALVANIZACIJA	2
2.1. Općenito o postupku galvanizacije	2
2.2. Ekološka legislativa	4
3. METALIZACIJA GALVANIZACIJOM	8
3.1. Priprema materijala za nanošenje metalne prevlake	11
3.1.1. Mehanička priprema	11
3.1.2. Termička priprema	13
3.1.3. Kemijska priprema	13
3.2. Najvažniji postupci elektrokemijskog nanošenja metala	14
3.2.1. Elektrokemijsko nanošenje kositra	14
3.2.1.1. Alkalni elektroliti	15
3.2.1.2. Kiseli sulfatni elektroliti	16
3.2.2. Elektrokemijsko nanošenje cinka	17
3.2.2.1. Postupci dobivanja prevlaka cinka	18
3.2.3. Elektrokemijsko niklanje	19
3.2.4. Elektrokemijsko nanošenje kadmija	23
3.2.5. Elektrokemijsko nanošenje kroma	23
3.2.6. Elektrokemijsko nanošenje bakra	26
3.2.7. Elektrokemijsko nanošenje plemenitih metala	28
3.2.7.1. Elektrokemijsko nanošenje srebra	28
3.2.7.2. Elektrokemijsko nanošenje zlata	29
3.2.7.3. Elektrokemijsko nanošenje paladija	30

3.2.7.4.	Elektrokemijsko nanošenje rodija	30
4.	OBRADA GALVANSKIH OTPADNIH VODA	31
4.1.	Onečišćenje voda	31
4.2.	Voda u postupku galvanizacije	32
4.3.	Teški metali u galvanskim otpadnim vodama	33
4.4.	Metode obrade galvanskih otpadnih voda	34
4.4.1.	Kemijske metode obrada galvanskih otpadnih voda	35
4.4.1.1.	Kemijsko taloženje	35
4.4.1.2.	Ionska izmjena	41
4.4.1.3.	Koagulacija i flokulacija	42
4.4.1.4.	Adsorpcija	43
4.4.1.4.1.	Adsorpcija na prirodnim materijalima	43
4.4.1.4.2.	Adsorpcija na industrijskim nusproizvodima	44
4.4.1.4.3.	Adsorpcija na modificiranim biopolimerima i hidrogelovima	45
4.4.2.	Membranski procesi	47
4.4.3.	Fotokataliza	50
4.4.4.	Elektrokemijske metode obrada galvanskih otpadnih voda	53
4.4.5.	Biološke metode obrada galvanskih otpadnih voda	58
5.	VODNA LEGISLATIVA ZA GALVANSKE OTPADNE VODE	60
5.1.	Zaštita okoliša	60
5.2.	Zaštita voda	61
5.3.	Ispuštanje galvanskih otpadnih voda	63
6.	KVALITATIVNA I KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA	65
6.1.	Određivanje kationa i aniona	65
6.1.1.	Određivanje željeza	65

6.1.2.	Određivanje bakra	66
6.1.3.	Određivanje sulfata	67
6.1.4.	Određivanje nikla	67
6.1.5.	Određivanje kroma	68
6.1.6.	Određivanje nitrata	68
7.	EKSPERIMENTALNI DIO	69
8.	ZAKLJUČAK	74
9.	LITERATURA	76

Popis slika:

Slika 2-1. Shema klasičnog tretiranja galvanskih otpadnih voda (Esih, 2009).	6
Slika 3-1. Shematski prikaz spajanja armature za dovod struje u postupku galvanizacije (Gojić, 2010).	10
Slika 3-2. Shematski prikaz postupka elektrokemijskog nanošenja nikla (Vrsalović, 2012). ..	21
Slika 4-1. Krivulja teorijske topivosti hidroksida kroma $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Ayres et al., 1994).	36
Slika 4-2. Krivulja teorijske topivosti hidroksida nikla $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Ayres et al., 1994).	37
Slika 4-3. Krivulja teorijske topivosti hidroksida bakra $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (Ayres et al., 1994).	38
Slika 4-4. Krivulja teorijske topivosti hidroksida olova $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (Ayres et al., 1994).	39
Slika 4-5. Krivulja teorijske topivosti hidroksida cinka $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Ayres et al., 1994).	39
Slika 4-6. Krivulja teorijske topivosti hidroksida kadmija $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Ayres et al., 1994).	40
Slika 4-7. Shema obrade kromatnih galvanskih otpadnih voda (Ukmar, 2009).	41
Slika 4-8. Mehanizam procesa koagulacije – flokulacije (Seneviratne, 2007).	42
Slika 4-9. Mehanizam adsorpcije $\text{Cu}(\text{II})$ na hidratizirani TiO_2 (Barakat, 2005).	44
Slika 4-10. Nastanak trodimenzionalne mreže kationskog hidrogela (Barakat i Sahiner, 2008).	46
Slika 4-11. Princip procesa ultrafiltracije pojačan polimerima (PSU) (Rether i Schuster, 2003).	48
Slika 4-12. Shema obrade niklenih galvanskih otpadnih voda (Ukmar, 2009).	49
Slika 4-13. Shematski prikaz procesa elektrodijalize (Gunatilake, 2015).	50
Slika 4-14. Reakcije pri procesu fotokatalize titanijev dioksida (TiO_2), (Al-Rasheed, 2005). ..	52
Slika 4-15. Čelija s rotirajućim cilindrom (Chen, 2003).	54
Slika 4-16. Konvencionalni tip ćelije u procesu elektroflotacije (Chen, 2003).	55
Slika 4-17. Čelija s elektrodama u istoj ravnini (Chen, 2003).	56
Slika 4-18. UASB Reaktor (Seneviratne, 2007).	59
Slika 7-1. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja nikla.	69
Slika 7-2. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja željeza.	70
Slika 7-3. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja bakra.	71
Slika 7-4. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja nitrata.	71
Slika 7-5. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja kroma.	72

Slika 7-6. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja sulfata.....	73
--	----

Popis tablica:

Tablica 2-1. Važniji ekološki zahtjevi (Vrsalović, 2012).....	7
Tablica 3-1. Tvrdća i uporaba nekih abrazivnih materijala kod postupaka brušenja i poliranja (Vrsalović, 2012).	12
Tablica 3-2. Svojstva atoma i elementarnog kositra (Vrsalović, 2012).	14
Tablica 3-3. Uobičajeni sastav kalij–stanatnih kupelji i radni uvjeti (Vrsalović, 2012).	16
Tablica 3-4. Uobičajeni sastav natrij–stanatnih kupelji i radni uvjeti (Vrsalović, 2012).	16
Tablica 3-5. Uobičajeni sastav kiselih kupelji i radni uvjeti (Vrsalović, 2012).	17
Tablica 3-6. Osnovna svojstva atoma i elementarnog cinka (Vrsalović, 2012).	18
Tablica 3-7. Osnovna svojstva atoma i elementarnog nikla (Vrsalović, 2012).	20
Tablica 3-8. Osnovna svojstva atoma i elementarnog kroma (Vrsalović, 2012).	24
Tablica 3-9. Osnovna svojstva atoma i elementarnog bakra (Vrsalović, 2012).	26
Tablica 4-1. Maksimalne koncentracije teških metala (Babel i Kurniawan, 2003).	33
Tablica 4-2. Adsorpcijski kapaciteti modificiranih biopolimera za teške metale (Crini, 2005).	45
Tablica 5-1. Granične vrijednosti teških metala koji se mogu ispuštati u vodotoke (Izvadak iz “Pravilnika o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama” NN 95/05).	62
Tablica 5-2. Ulaz materijala i emisije opasnih tvari tijekom procesa galvanizacije i ostalih procesa prevlačenja metala (Rajhenbach, 2009).	63

1. UVOD

Sa današnjeg stajališta površinska obrada materijala od neizmjerne je važnosti za svako gospodarstvo. Proces s kojim se svakodnevno susrećemo u gospodarstvu je korozija, koja je kao proces razaranja materijala uzrokovana različitim fizikalnim, kemijskim i biološkim agensima.

Proces korozije nastaje, kada u sustavu djeluje odgovarajuća kemijska, biološka, mehanička ili neka druga sila, stoga je materijal koji se koristi u gospodarstvu nužno adekvatno zaštititi, a najraširenija metoda zaštite je nanošenje prevlaka koje zaštićuju materijal od djelovanja agresivne okoline (Bakotić, 2010).

Također, osim zaštite od korozivnog djelovanja agresivne sredine, prevlačenjem se postižu i određena fizikalna svojstva površine kao što su: smanjenje trenja, smanjenje prijelaznog električnog otpora te toplinsko ili električno izoliranje. Postupkom prevlačenja mogu se postići i bolja mehanička svojstva, reparatura istrošenih dijelova te bolji estetski dojam. Kao najrašireniji postupak površinske obrade materijala koristi se galvanizacija (elektrokemijsko nanošenje ili elektrokemijska depozicija) uz primjenu električne struje, te pri kojem se obrađivani materijal spaja katodno. Mehanička se priprema može sastojati od brušenja, poliranja, obradbe u bubnjevima, četkanja i pjeskarenja (Gojić, 2010).

U ovom radu bit će opisana obrada otpadnih galvanskih voda primjenom elektrokemijskih, kemijskih i bioloških postupaka. Poseban problem u galvanskim otpadnim vodama predstavljaju teški metali, koji se koriste u postupcima galvanizacije. Stoga će u ovom radu, posebna pažnja biti usmjerena prema postupcima za njihovo uklanjanje. Galvanske otpadne vode su vode koje predstavljaju veliku opasnost za vodotoke, bilo to na način da se ulijevaju posredno preko sustava javne odvodnje, ukoliko se prije ispuštanja ne pročiste do stupnja koji je propisan zakonskom legislativom ili na način da se direktno ulijevaju u njih. Iz tog razloga je obrada tih galvanskih otpadnih voda od izuzetne važnosti za očuvanje ravnoteže i raznolikosti ekosustava.

2. GALVANIZACIJA

2.1. Općenito o postupku galvanizacije

Postupkom galvanizacije postiže se nanošenje metalnih slojeva na metalne i nemetalne podloge elektrolizom ionskih (najčešće vodenih) otopina, odnosno elektrolita. Galvanotehnika se može podijeliti na dva postupka:

- 1) Galvanostegija (elektrokemijsko nanošenje)
- 2) Galvanoplastika (elektrooblikovanje)

Rezultat postupka elektrooblikovanja su gotovi predmeti, koji nakon uklanjanja podloge mogu biti upotrijebljeni. Postupak elektrokemijskog nanošenja karakterizira nastanak prevlake koja predstavlja zaštitu određenom predmetu (Vrsalović, 2012). Pri tom procesu obrađeni materijal izložen elektrolitu je katoda, odnosno on je spojen s negativnim polom niskonaponskog izvora istosmjerne struje (4-10 V), a s pozitivnim polom izvora struje spaja se anoda (topljiva ili netopljiva). Time se strujni krug za galvanizaciju zatvara preko metalnih vodiča, uronjenih predmeta, katode, elektrolita i uronjenih anoda. Dva osnovna mehanizma zaštite metalnim prevlakama su:

- katodna zaštita pri kojoj se metalna prevlaka „žrtvuje“ radi zaštite osnove.
- mehaničke barijere koje nastaju nanošenjem prevlake.

Prilikom nanošenja zaštitne prevlake cinka na čelik, cink će se prije otapati, zbog toga što cink ima negativniji elektrodni potencijal u usporedbi s čelikom, te on djeluje kao zaštitna anoda, dok čelik u tom slučaju djeluje kao katoda. U galvanotehnici, jedan od osnovnih zahtjeva koji se traže je da dobivena metalna prevlaka ima jednaku debljinu na svim mjestima. Također, prije nanošenja prevlaka potrebno je na odgovarajući način pripremiti materijale, a to podrazumijeva da im površina bude dovoljno glatka i čista kako bi se uspostavio dobar kontakt s kupkom (Gojić, 2010).

Priprema prije samog procesa galvanizacije može biti mehanička, kemijska ili elektrokemijska. Pripremom podloge potrebno je osigurati adheziju prevlake i njezina specifična svojstva, a to se postiže čišćenjem površine od masnih tvari, produkata korozije, prašine i sl., te ostvarivanjem optimalnog stupnja i oblika hrapavosti/gustoće (Bakotić, 2010).

Poznavanje potrebnih uvjeta za nanošenje metalnih prevlaka, nužno je za pravilno provođenje procesa galvanizacije, a prema (Gojić, 2010) to su:

- a) sastav otopine
- b) temperatura
- c) pH otopine
- d) vrsta materijala
- e) oblik anode
- f) katodna gustoća struje

Prilikom procesa galvanizacije koristi se istosmjerna struja malog napona (od 1 do 12 V), a struja se dovodi pomoću bakrenih šipki. Postrojenja za galvanizaciju karakterizira različit stupanj mehanizacije i automatizacije, a najjednostavnija postrojenja su reaktori, koji su zapravo spremnici s katodnim (na koje se vješaju predmeti koji se obrađuju) i anodnim šipkama (na koje se vješaju anode) (Gojić, 2010). Ovisno o prevlaci koja se nanosi, kao otopine koriste se soli teških metala. U postupku niklanja koriste se soli NiSO_4 i NiO_2 (Esih, 2009).

2.2. Ekološka legislativa

Postizanje održivog razvoja, nužno je za daljni razvoj postupka galvanizacije. Održivi razvoj zadovoljava potrebe sadašnje generacije bez da ugrožava mogućnosti budućih generacija da zadovolje vlastite potrebe. Gospodarski rast, zaštita okoliša, očuvanje i/ili povećanje resursa i socijalna pravda, glavni su ciljevi održivog razvoja (Sobota, 2014).

Iz tog razloga ekološka legislativa mora se baviti galvanotehnikom, jer je ona nezamjenjiva za rješavanje nekih tehničkih problema današnjice. ISO 14001 predstavlja globalni sustav upravljanja okolišem, bez čijeg postojanja realizacija održivog razvoja nije moguća (Esih, 2009).

Politika zaštite okoliša podrazumijeva ukupne namjere i smjernice neke organizacije u pogledu njenog upravljanja aspektima okoliša, a usvaja se na najvišoj razini uprave organizacije, te se periodično ispituje. Ona mora sadržavati tri ključna elementa (Sobota, 2014):

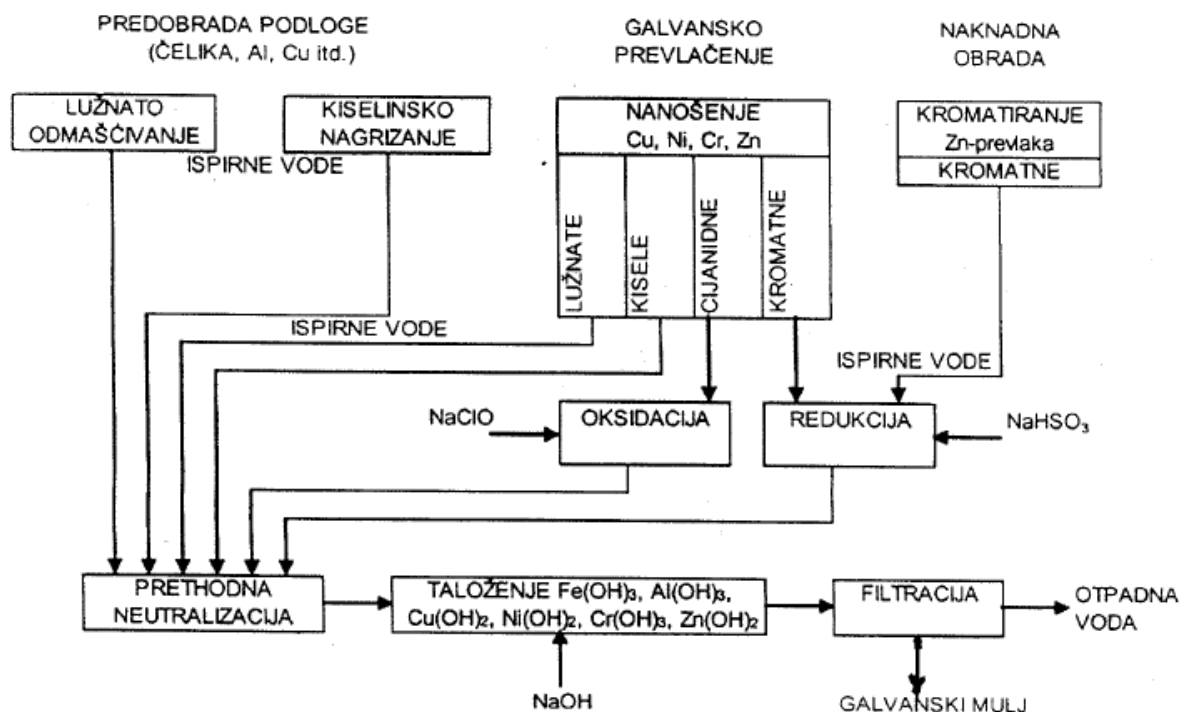
- Planiranje – planiranjem se osigurava da se unaprijed odrede aspekti zaštite okoliša, procjeni sadržaj pojedinačnih utjecaja na okoliš, ustanove zahtjevi zakonske regulative, te opći i pojedinačni ciljevi zaštite okoliša.
- Provođenje – podrazumijeva uspostavljanje učinkovitog sustava upravljanja okolišem (SUO), kojim se postiže osiguravanje ostvarivanja ciljeva politike i programa zaštite okoliša koji su definirani od strane uprave organizacije.
- Provjera – podrazumijeva monitoring (praćenje, nadzor, mjerenje) i vrednovanje (ocjenjivanje) učinkovitosti organizacije s obzirom na provođenje zaštite okoliša na temelju rezultata monitoringa.

Među najbitnije štetne tvari koje se koriste u galvanotehnici, ubrajaju se:

- hlapiva organska otapala za odmašćivanje podloga.
- finoizrnuti abrazivi (SiO_2) za čišćenje i kondicioniranje podloga obradom mlazom (pjeskaranjem).
- tvari koje djeluju nagrizajuće, obično kisele otopine za čišćenje i kondicioniranje podloga (npr. HCl i H_2SO_4 za dekapiranje čelika).
- spojevi teških metala za pripremu galvanskih kupelji, među kojima su najopasniji spojevi olova, kadmija i Cr(VI) , odnosno šesterovalentnog kroma (koji su danas zabranjeni).
- neki ligandi za dobivanje kompleksnih iona metala.

Primjena nagrizajućih kemikalija u procesu galvanizacije smatra se vrlo opasnom, jer dolazi do nastanka otrovnih plinova (npr. NO_x , kada se bakar ili njegove legure čiste dušičnom kiselinom), odnosno para ili aerosolova. Saturnizam, odnosno bolest izazvana trovanjem olovom je kronična bolest, a karakterizira ju slabokrvnost, jer dolazi do akumuliranja olova u koštanoj moždini. Olovo također izaziva teške reproduktivne smetnje kod ljudi i životinja. Ioni nikla su toksični, te mogu dovesti do pojave teških kožnih alergija. Kadmijevi spojevi su izrazito kancerogeni, a pogotovo su štetni za bubrege, te ukoliko dospiju u podzemne vode, akumuliraju se u riži i uzrokuju otrovanje hranom. Spojevi Cr(VI) (npr. kromati i dikromati) su izrazito opasni zbog svojih kancerogenih svojstava i nagrizanja kože i sluznice, dok su cijanidne galvanske kupelji same po sebi otrovne, dok dodatnim zakiseljenjem iz njih izlazi plinoviti cijanovodik HCN (Esih, 2009).

Postupkom oksidacije cijanida, redukcijom Cr(VI) spojeva, te taloženjem hidroksida i hidratiranih oksida Fe^{2+} i Fe^{3+} , obavlja se dekontaminacija otpadnih voda. Dekontaminacija otpadnih voda u postupku elektrokemijskog nanošenja, predstavlja najvažniji ekološki problem. U procesu dekontaminacije otpadnih voda, potrebno je najprije iz otpadnih voda ukloniti sve štetne tvari. Nakon toga pH otpadne vode, regulira se u slabo lužnatom području (pH vrijednost 7-9) pomoću NaOH ili H_2SO_4 . Dodatkom NaOH ili H_2SO_4 dolazi do taloženja hidroksida metala, što za posljedicu ima nastanak galvanskog mulja. Galvanski mulj tretira se kao opasni otpad, međutim može se primjeniti u proizvodnji građevinskih materijala. Na slici (2-1) prikazana je shema tretiranja galvanskih otpadnih voda. Recikliranje i obrada galvanskih otpadnih voda izvodi se pomoću selektivnih ionskih izmjenivača koji uključuju reverznu osmozu ili elektrodijalizu, zatim cementaciju, elektrolizu itd. (Esih, 2009).



Slika 2-1. Shema klasičnog tretiranja galvanskih otpadnih voda (Esih, 2009).

U procesu galvanizacije, sprječavanje emisija štetnih tvari u vode jedan je od najvažnijih ekoloških zadataka. Najveću opasnost za onečišćenje zraka predstavljaju aerosolovi, odnosno koloidne disperzije krutih čestica i kapljica. Takvi se neželjeni događaji mogu spriječiti primjenom ventilacije s ciklonima, filtracijom, kondenzacijom, ispiranjem i adsorpcijom na aktivni ugljen. Opasnost onečišćenju voda i zraka također predstavlja i skidanje dotrajalih prevlaka sa predmeta. To posebice dolazi do izražaja kod skidanja i obnove prevlaka s kulturnih artefakata koji zahtijevaju restauraciju. Važniji ekološki zahtjevi koji bi trebali biti provedeni u galvanotehnici prikazani su u tablici (2-1) (Esih, 2009).

Tablica 2-1. Važniji ekološki zahtjevi (Vrsalović, 2012).

Ekološki zahtjev	Moguće rješenje i teškoće
Izbjeći štetnu abrazivnu prašinu, osobito kremenu, kod mehaničke pripreme podloge.	Neka od rješenja su primjena specijalnih 3D-alata i obrada visokotlačnim mlazom vode.
Izbjeći primjenu cijanidnih elektrolita.	Upotreba necijanidnih elektrolita, koji imaju manju moć raspodjele.
Odustajanje od primjene Cr(VI) spojeva u elektrolitima.	Primjena elektrolita na bazi Cr(III) spojeva, međutim nedostatak je slaba kvaliteta prevlaka.
Izbjegavanje kromatiranja galvanskih prevlaka Zn ili Cd.	Moguća zamjena kromatiranja Zn obradom u otopinama s Mo, Zr i Ti spojevima.
Odustati od prevlačenja kadmijem.	Cd prevlake u većini slučajeva mogu se uspješno zamijeniti sa Zn prevlakama.
Ne koristiti postupak poolovljavanja, kao ni nanošenje prevlaka od olovnih slitina.	Olovne prevlake su nezamjenjive za zaštitu od korozije u kiselim sulfatnim otopinama.

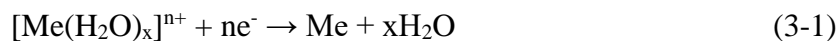
3. METALIZACIJA GALVANIZACIJOM

Metalizacija galvanizacijom je postupak kod kojeg dolazi do stvaranja metalne prevlake na površini metala, a može se provesti elektrolizom vodene otopine, koja sadrži potrebni metalni ion ili njegov kompleks. Stoga za uspješno provođenje procesa galvanizacije, elektrolit mora sadržavati potrebne ione metala. Ion nosioc metala izravni je sastojak galvanske kupelji ili u njoj nastaje reakcijom između dva ili više spojeva. Jednostavni kationi (npr. Ni^{2+}), anioni amfoternih metala (npr. $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$) i drugi kompleksni ioni (npr. $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$) predstavljaju ione metala koji katodnom redukcijom mogu dati željene prevlake (Bakotić, 2010). Postupak se izvodi pomoću vanjskog napona ili vanjskog izvora struje između dviju elektroda.

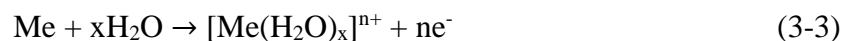
U postupku galvanizacije najčešća vodena otopina je elektrolit ili talina soli u kojoj je glavna komponenta nositelj metala. Elektroliti koji se koriste mogu biti kiseli (pH manji od 2, a to su najčešće sulfatne i kloridne otopine za galvansko izlučivanje), neutralni (pH=2-8, a to su sulfatne i kloridne otopine s dodatkom pufera) i bazični (to su cijanidne otopine za galvansko nanošenje bakra, srebra, zlata, cinka, kadmija, mjedi i bronce). Taložna moć elektrolita pod utjecajem je slijedećih čimbenika (Gojić, 2010):

- katodna polarizacija
- iskorištenje struje
- oblik i veličina kade za elektrolizu
- razmak elektroda
- raspored elektroda
- priroda i stanje podloge na koju se elektrolizom taloži metal

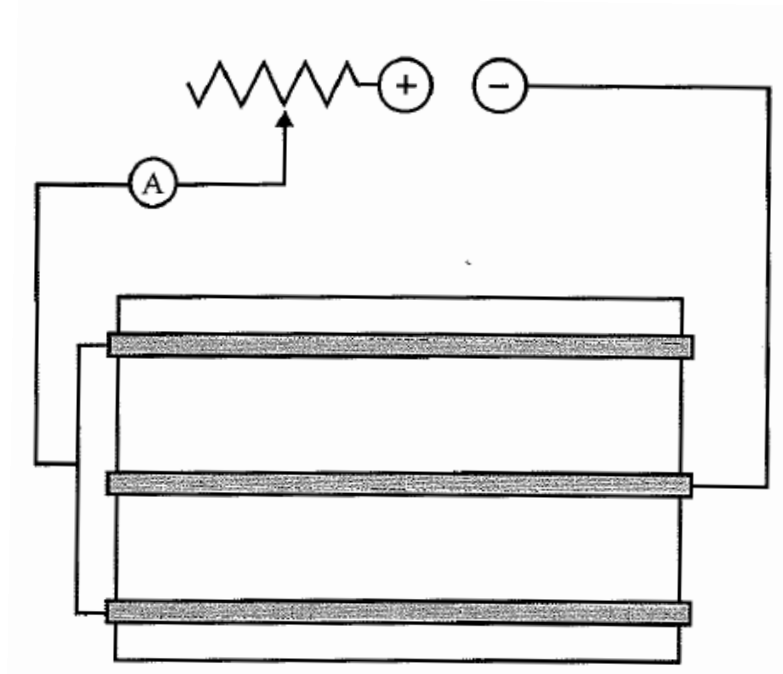
Proces stvaranja metalne prevlake predstavlja rezultat elektrokemijskih reakcija na katodi i anodi. Na katodi istovremeno dolazi do redukcije hidratiziranih metalnih iona i vodikove redukcije:



Anoda je pozitivna elektroda, topljiva ili netopljiva na kojoj dolazi do otapanja metala i procesa izlučivanja kisika elektrolizom vode:



Prevlake od metala, legura i kompozitne prevlake predstavljaju najčešće prevlake u procesu galvanizacije. Procesom galvanizacije iz suspenzija različitih čestica (npr. Al_2O_3 i SiO_2) u galvanskim kupeljima nastaju kompozitne prevlake. Metalne prevlake koje se najčešće upotrebljavaju su od nikla, kroma, cinka, bakra, kositra, olova i itd. Od materijala koji se najčešće galvaniziraju izdvaja se čelik (posebice ugljični), bakar i njegove legure, aluminij i Zn-legure. Za samu pripremu otopina koriste se osnovne sirovine kao što su: kemikalije spojeva za nanošenje metala, voda i različiti aditivi. Uporaba različitih aditiva smatra se gotovo obveznom, jer omogućuju lakše izlučivanje kvalitetnih prevlaka i ekonomičniji rad, dok se za promjenu svojstava galvanskih prevlaka dodaju aditivi za povećanje homogenosti prevlaka, povećanje sjaja i glatkoće. Za provođenje postupka metalizacije galvanizacijom koriste se pravokutne kade (slika 3-1) s armaturom spojenom s izvorom struje. Pravokutne kade su prevučene s plastikom ili olovom, te se često gumiraju, dok kod uporabe lužnatih otopina njihovo oblaganje nije potrebno (Gojić, 2010).



Slika 3-1. Shematski prikaz spajanja armature za dovod struje u postupku galvanizacije (Gojić, 2010).

Katodne šipke (na koje se stavljaju materijali koji se obrađuju) i anodne šipke (na koje se stavlja anoda, koja služi za stvaranje prevlaka na površini materijala) uzdužno su postavljene iznad pravokutnih kada. Do gibanja materijala koji se obrađuju dolazi uslijed rada elektromotora, dok se otopina ponekad miješa propuhivanjem zraka. Nakon završetka postupka, obrađivani materijali se prvo cijede iznad kade, a zatim se ispiru vodom i suše (vrućim zrakom, spontano ili infracrvenim grijačem). Povećanje zaštite od korozije i trošenja trenjem, te zaštita dekorativnog učinka glavni su zadaci postupka galvanizacije. Galvanizacijom se također smanjuje električni otpor, te se olakšava spajanje lemljenjem. Dobivanje ravnomjerne debljine prevlake, jedan je od osnovnih zahtjeva koji se postavlja u postupku galvanizacije, te ukoliko do toga ne dođe, znači da se dogodila neravnomjerna raspodjela struje po površini katode. Raspodjela struje ovisi o električnom otporu elektrolita i veličini polarizacije (Gojić, 2010).

3.1. Priprema materijala za nanošenje metalne prevlake

Priprema materijala za nanošenje metalne prevlake provodi se zbog čišćenja površine (što uključuje uklanjanje masnih tvari, produkata korozije i drugih različitih onečišćenja) i postizanja željene kvalitete površine (optimalne hrapavosti, odnosno glatkoće površine). Predobradom materijala dolazi do čvršćeg prijanjanja prevlake uz osnovni materijal. Priprema površine metala može biti (Bakotić, 2010):

- mehanička
- termička
- kemijska
- elektrokemijska

3.1.1. Mehanička priprema

Za postizanje kvalitetne površine podloge, veliku ulogu ima mehanička priprema materijala. Tablica (3-1) prikazuje uporabu nekih abrazivnih materijala kod postupaka brušenja i poliranja. Mehanička priprema obično služi i za uklanjanje produkata korozije i drugih onečišćenja, a s njome se želi smanjiti hrapavost, što dovodi do lakšeg nanošenja prevlaka. Mehanička priprema materijala sastoji se slijedećih postupaka:

- a) Brušenje (grubo i fino) – abrazivnim zrcima. Najčešće se koriste rotacijski alati koji se montiraju na produljenu osovinu elektromotora
- b) Poliranje – finija zrnca s većim polumjerom zakrivljenosti na bridovima. Poliranjem raste glatkoća, zbog skidanja čestica i utiskivanja mikroizbočina.

- c) Četkanje – četkama od žica ili vlakana, ručna ili strojna obrada.
- d) Obrada u rotacijskim uređajima (bubnjevima) – rotacijom dolazi do brušenja i poliranja predmeta.
- e) Čišćenje površine mlazom abraziva – najefikasnija metoda. Koriste se dvije glavne skupine abraziva: mineralni abrazivi (kvarcni pijesak) i metalni abrazivi (sačma). Metoda čišćenja mlazom mokrog abraziva kombinacija je suhog abraziva i vode (Vrsalović, 2012).

Tablica 3-1. Tvrdća i uporaba nekih abrazivnih materijala kod postupaka brušenja i poliranja (Vrsalović, 2012).

ABRAZIV	TVRDOĆA PO MOHSOVOJ SKALI	UPORABA
Elektrokorund (Al_2O_3)	9,5 – 9,7	Za brušenje lijevanog željeza, bakra, mesinga, bronce i aluminijske.
Cr_2O_3	9	Poliranje čelika, kromnih prevlaka, i plemenitih čelika.
Prirodni korund	8 – 9	Za poliranje metala na visoki sjaj i izradu traka i papira za poliranje.
Fe_2O_3	5,5 – 6,0	Za poliranje predmeta od zlata i srebra.

3.1.2. Termička priprema

Postupak termičke pripreme materijala zasniva se na razlici koeficijenta širenja metala i hrđe i dehidraciji hrđe. Jedan od osnovnih zadataka postupka termičke pripreme je uklanjanje produkata korozije plamenom, pri čemu se primjenjuje acetilenski plamen visoke temperature ili smjesa propana i butana u kisiku. Posljedica postupka termičke pripreme je pucanje i ljuštenje slojeva onečišćenja, a koji se potpuno skidaju naknadnim ispuhivanjem, četkanjem i struganjem (Vrsalović, 2012).

3.1.3. Kemijska priprema

Kemijska priprema materijala je postupak koji se temelji na kemijskim reakcijama. Kemijske reakcije mogu biti spontane ili pod utjecajem električne struje. Upravo je ova podjela kemijskih reakcija, razlog zbog kojeg ova priprema materijala može biti kemijska ili elektrolitička. Postupci kemijske pripreme ovise o vrsti obrađivanog materijala. Postupci kemijske pripreme mogu biti slijedeći (Bakotić, 2010):

- Nagrizanje (dekapiranje) metala pomoću kojeg se uklanjaju produkti korozije talinama, kiselim i ostalim otopinama.
- Elektrolitičko ili kemijsko poliranje metala zbog postizanja većeg sjaja ili glatkoće.
- Jetkanje metala i nemetala radi postizanja veće hrapavosti.
- Uklanjanje anorganskih onečišćenja s površine materijala.

3.2. Najvažniji postupci elektrokemijskog nanošenja metala

Među najvažnije postupke elektrokemijskog nanošenja metala ubrajaju se: elektrokemijsko nanošenje nikla, kositra, cinka, kadmija, kroma, donekle olova i slitina olova i bakra. Također za određene svrhe od velike važnosti su i postupci elektrokemijskog nanošenja plemenitih metala, posebice srebra, zlata, platine i rodija. Od određene tehničke važnosti je i elektrokemijsko nanošenje željeza.

3.2.1. Elektrokemijsko nanošenje kositra

Kositar je srebrno–bijeli mekani i elastični metal, koji je kemijski postojan. On ne crni na zraku, pa se iz tog razloga koristi u proizvodnji bijelog lima namijenjenog za izradu limenki za industriju hrane i pića. U tablici (3-2) prikazana su osnovna svojstva elementarnog kositra. Kositar je topljiv u kiselinama i lužinama, a organski spojevi kositra mogu biti izrazito toksični (Vrsalović, 2012).

Tablica 3-2. Svojstva atoma i elementarnog kositra (Vrsalović, 2012).

Atomski broj	50
Skupina	14
Perioda	5
Elektronska konfiguracija	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²
Oksidacijski broj	+2, +4
Elektronegativnost	1,96
Atomski radijus/pm	140,5
Relativna atomska masa	118,710 ± 0,007
Talište	232 °C
Vrelište	2602 °C

Kositar karakterizira niz povoljnih svojstava (tablica 3-2) koji ga čine privlačnim za uporabu. Elektrokemijska prevlaka kositra ima niz povoljnih svojstava kao što su: sposobnost lemljivosti, duktilnost, korozijska otpornost itd. Prevlake kositra karakterizira vrlo dobra električna provodljivost, te se iz tog razloga koriste za obradbu predmeta u elektroindustriji (prvenstveno električnih vodiča). Uranjanje lima u rastaljeni kositar, predstavljalo je najstariji postupak za nanošenje prevlaka od kositra, međutim napretkom postupka elektrokemijskog nanošenja ovaj način izgubio je svoju primjenu. U postupku elektrokemijskog nanošenja kositra upotrebljavaju se tri načina (Vrsalović, 2012):

- kiseli postupak – najvažniji postupak, u kojem je elektrolit kositrov(II) sulfat, zakiseljen fenol sulfonskim ili krezol sulfonskim kiselinama.
- halogeni postupak – elektrolit od kositrovog(II) klorida i kositrovog fluorida.
- alkalni postupak – elektrolit od stanata (SnO^{2-}) i alkalija.

Kositar se može deponirati iz alkalnih (tablice 3-3 i 3-4) i kiselih otopina (tablica 3-5).

3.2.1.1. Alkalni elektroliti

Natrijev ili kalijev stanat i natrijev hidroksid glavne su komponente alkalnih elektrolita, a upravo ova činjenica ukazuje na to da se kositar u ovim elektrolitima nalazi u četverovalentnom stanju. Djelovanjem CO_2 , dolazi do razlaganja stanatnih otopina, pa je iz tog razloga potreban višak hidroksida da apsorbirani CO_2 prevede u karbonat. Pojava Sn^{2+} - iona je vrlo nepoželjna u elektrolitu, a pojavljuje se kada se anoda nepravilno otapa. Za sprječavanje ove neželjene pojave, nužno je Sn^{2+} ione oksidirati u Sn^{4+} ion, a za to se upotrebljava H_2O_2 koji je izrazito pogodan, jer pri procesu oksidacije ne stvara štetne sastojke. Uporaba stanatnih elektrolita pogodna je samo na povišenim temperaturama, dok u njih nije potrebno dodavati dodatke u svrhu poboljšanja elektrokristalizacije (Vrsalović, 2012).

Tablica 3-3. Uobičajeni sastav kalij–stanatnih kupelji i radni uvjeti (Vrsalović, 2012).

Parametri	Područje
$K_2Sn(OH)_6$ (g/dm ³)	95 - 110
KOH (g/dm ³)	13 - 19
Katodna gustoća struje (ASF)	3 - 10
Temperatura (° C)	65 - 90

Tablica 3-4. Uobičajeni sastav natrij–stanatnih kupelji i radni uvjeti (Vrsalović, 2012).

Parametri	Područje
$Na_2Sn(OH)_6$ (g/dm ³)	95 - 110
NaOH (g/dm ³)	7,5 – 11,5
Katodna gustoća struje (ASF)	0,5 - 3
Temperatura (° C)	60 - 85

3.2.1.2. Kiseli sulfatni elektroliti

Kositrov(II) sulfat, sumporna kiselina, i površinske aktivne tvari (tablica 3-5) predstavljaju glavne komponente kiselog sulfatnog elektrolita. Sumporna kiselina ima zadatak da spriječi pojavu hidrolize kositrovog(IV) sulfata koji nastaje oksidacijom. Kositrov(IV) hidroksid koji ima karakter gela, nastaje hidrolizom kositrovog(IV) sulfata, dok starenjem ovih otopina dolazi do taloženja metakositrene kiseline. Primjenom natrijevog sulfata postiže se usporenje procesa oksidacije Sn^{2+} iona. Najbolji rezultati pri radu s ovim elektrolitima postižu se ukoliko se elektrolit često filtrira. Uloga površinski aktivnih tvari očituje se u njihovoj sposobnosti da reguliraju moć prekrivanja i sposobnost elektrolita u raspodjeli metala na katodi (Vrsalović, 2012).

Tablica 3-5. Uobičajeni sastav kiselih kupelji i radni uvjeti (Vrsalović, 2012).

Parametri	Područje
SnSO_4 (g/dm ³)	15 - 45
Sn (g/dm ³)	7,5 – 22,5
H_2SO_4 (g/dm ³)	135 - 210
Aditivi	Alkilfenol, imidazolin, heterociklički aldehidi
Anode	Čisti kositar
Anodna gustoća struje (ASF)	25
Katodna gustoća struje (ASF)	1 - 25
Temperatura (°C)	Sobna
Miješanje	Mehaničko

3.2.2. Elektrokemijsko nanošenje cinka

Cink je metal sivo – bijele boje, relativno mekan i krhak. Osnovna svojstva elementarnog cinka prikazana su u tablici (3-6). Cink se otapa u kiselinama i lužinama, a posebno burno reagira sa oksidansima. Otporan je na koroziju u atmosferskim uvjetima, jer se po površini prekrije slojem bijelog oksida i karbonata cinka koji ga štite od štetnih utjecaja. Osnovne prednosti postupka elektrokemijskog nanošenja cinka u odnosu na druge postupke elektrokemijskog nanošenja su: dobra postojanost, velika čistoća cinka u prevlaci, mali gubici cinka, mali utrošak i dobra svojstva prevlake (posebno elastičnost i prionljivost za podlogu). Elektrokemijsko nanošenje cinka posebno se koristi za industrijsku površinsku obradbu čeličnih traka i žica (Gojić, 2010).

Tablica 3-6. Osnovna svojstva atoma i elementarnog cinka (Vrsalović, 2012).

Atomski broj	30
Skupina	12
Perioda	4
Elektronska konfiguracija	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Oksidacijski broj	+2
Elektronegativnost	1,65
Atomski radijus/pm	133,5
Relativna atomska masa	65,409 ± 0,004
Talište	420 °C
Vrelište	907 °C
Gustoća	7,13 g/cm ³

3.2.2.1. Postupci dobivanja prevlaka cinka

Osnovni postupci dobivanja prevlaka cinka su:

- uranjanje predmeta u rastopljeni cink (vruće pocinčavanje)
- termička difuzija
- šeradiziranje
- elektrolitičko taloženje
- metalizacija prskanjem

Prednosti postupka elektrokemijskog nanošenja cinka su slijedeće: nastanak zaštitnih slojeva željene i jednolične debljine, nemogućnost razvijanja otrovnih para cinka i njegovih spojeva, nemogućnost nastajanja spojeva željeza s cinkom, nema promjene oblika materijala, nema otpadaka tvrdog cinka i cinkovog pepela i postupak troši manje energije u odnosu na druge postupke. Za elektrokemijsko prevlačenje cinkom upotrebljavaju se slijedeći elektroliti (Vrsalović, 2012):

- 1) kiseli elektroliti
- 2) cijanidni elektroliti
- 3) cinkovi elektroliti
- 4) pirofosfatni elektroliti
- 5) amonijakalni elektroliti.

Izuzev kiselog elektrolita, svi navedeni elektroliti su alkalni. Također, u svim elektrolitima, karakteristična je prisutnost cinka u obliku dvovalentnog iona. Za pripremu kiselih elektrolita služe cinkove soli kao što su: Zn-sulfat i Zn-fluorid, koje disociraju prema slijedećim reakcijama:



Nastanak tamnih i spužvastih prevlaka (koje se javljaju zbog prisutnosti bakra i arsena), svojstvo krhkosti prevlake (koja se javlja zbog velike kiselosti), proces stvaranja taloga i zamućenje elektrolita (zbog male kiselosti elektrolita i velike gustoće struje), i stvaranje dendrita na katodi (zbog niske koncentracije Zn-iona u elektrolitu i velike gustoće struje) najčešće su pogreške koje se javljaju pri postupku elektrokemijskog nanošenja cinka (Gojić, 2010).

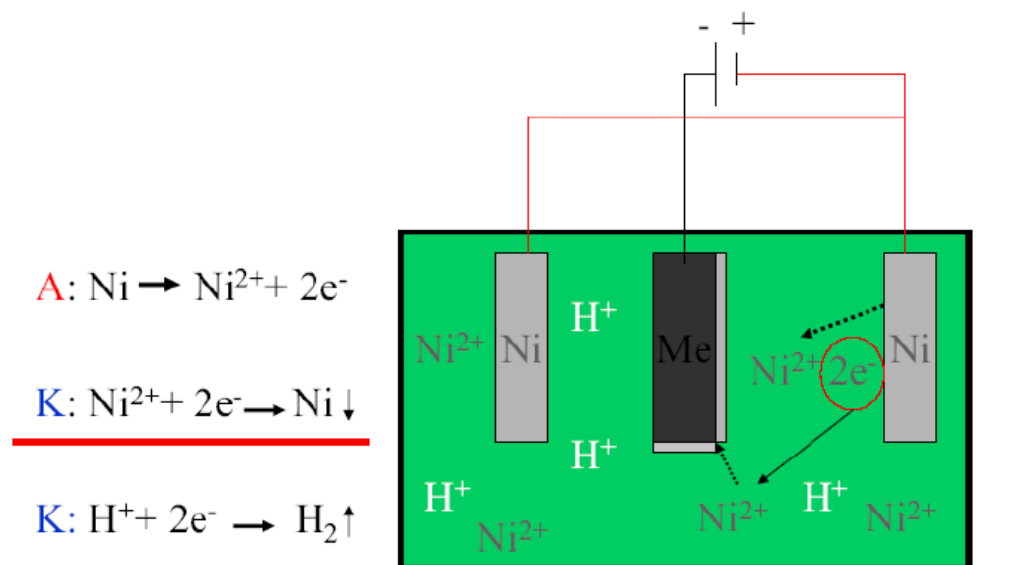
3.2.3. Elektrokemijsko niklanje

Osnovna svojstva nikla prikazana su u tablici (3-7). Nikal je sjajni srebrno – bijeli metal. Može se polirati do visokog sjaja, mekan je, savitljiv i kovak. Nikal je otporan na koroziju u atmosferskim uvjetima, kao i na lužine sve do temperature od 500 °C. Nikal je u oksidirajućim kiselinama topljiv, dok se u koncentriranoj dušičnoj kiselini pasivira.

Tablica 3-7. Osnovna svojstva atoma i elementarnog nikla (Vrsalović, 2012).

Atomski broj	28
Skupina	10
Perioda	4
Elektronska konfiguracija	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Oksidacijski broj	+2, +3
Elektronegativnost	1,91
Atomski radijus/pm	124,6
Relativna atomska masa	58,6934 ± 0,0002
Talište	1453 °C
Vrelište	2732 °C
Gustoća	8,90 g/cm ³

Nanošenje prevlaka nikla najvažniji je postupak obradbe postupkom galvanizacijom. Razlog tomu je što prevlake nikla omogućuju veoma dobru korozijsku zaštitu materijala, te postupkom elektrokemijskog nanošenja nikla nastaju prevlake lijepog izgleda i dobrih mehaničkih svojstava. Također, debljina slojeva dobivena nanošenjem slojeva nikla je jednolična, te omogućuje naknadnu obradu prevlaka. Postupak elektrokemijskog nanošenja nikla često se koristi u zaštiti tehnički važnih metala od korozije. Postupak ima veliku primjenu za zaštitu opreme u prehrambenoj i kemijskoj industriji. Kada se koristi za popravak oštećenih dijelova uređaja, niklanje se često kombinira s kromiranjem. Elektrokemijsko nanošenje nikla, često se rabi i u dekorativne svrhe. Postupak galvanskog niklanja sličan je drugim postupcima elektrokemijskog nanošenja (slika 3-2) (Gojić, 2010).



Slika 3-2. Shematski prikaz postupka elektrokemijskog nanošenja nikla (Vrsalović, 2012).

Do odvijanja procesa dolazi prolazom istomjerne struje kroz dvije elektrode koje su uronjene u elektrolit, a u kojem su otopljene soli nikla. Djelovanje struje uzrokuje otapanje anode, što za posljedicu ima prekrivanje katode niklom. Za postupak elektrokemijskog niklanja najčešće se koristi Wattsova otopina, premda su u sve većoj upotrebi i ostale otopine (npr. sulfatna). Wattsova otopina daje sjajne ili polusjajne prevlake. Osnovne komponente Wattsove otopine su slijedeće (Vrsalović, 2012):

- Niklov sulfat ($NiSO_4 \times 7H_2O$)
- Niklov klorid ($NiCl_2 \times 6H_2O$) – on se dodaje u cilju unošenja kloridnih iona. Kloridni ioni za zadatak imaju spriječiti pasiviranje anode.
- Borna kiselina (H_3BO_3) – ona ima ulogu pufera, odnosno služi za održavanje pH vrijednosti elektrolita.
- Specifični dodaci – mogu biti: sredstva za kvašenje (smanjuju površinsku napetost) i sredstva za sjaj, koja omogućuju dobivanje sjajnih prevlaka nikla.

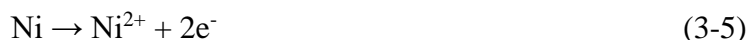
Tijekom postupka elektrokemijskog niklanja, dolazi do njegovog taloženja u obliku različitih struktura. Prevlake nikla mogu biti funkcionalne ili dekorativne, pa se stoga mogu nanositi prije pozlaćivanja bakra, prije emajliranja ili nanošenja organskih prevlaka. U uvjetima visokih temperatura, umjesto prevlaka kroma češće se koriste prevlake nikla. Niklov sulfat (NiSO_4) kao najčešće korištena otopina u postupku elektrokemijskog niklanja disocira na slijedeći način:



Nakon toga dolazi do kretanja kationa nikla (Ni^{2+}) prema predmetu koji se obrađuje, kojeg zapravo predstavlja katoda. Tamo dolazi do reakcije kationa nikla s elektronima, što za posljedicu ima nastanak prevlake nikla na obrađivanom materijalu.



Istovremeno dolazi do otapanja nikla na anodi, gdje atomi nikla otpuštaju dva elektrona koji putuju prema katodi, te kao dvovalentni kationi putuju u otopinu.



Gustoća struje, katodno iskorištenje struje i vrijeme nanošenja glavni su čimbenici koji utječu na debljinu prevlaka nikla. Prevlake nikla slabo su otporne u dušičnoj kiselini (HNO_3) i u medijima koji sadrže kloride. Uporaba nepasiviranih Ni-anoda održava konstantnu koncentraciju kationa nikla (Ni^{2+}). Pogreške koje najčešće nastaju prilikom postupka elektrokemijskog niklanja su: loše prijanjanje prevlake (zbog prisutnosti bakrovih iona u elektrolitu), nastajanje tzv. “pregorjelih” prevlaka (zbog preniske koncentracije nikla u elektrolitu, niske temperature), poroznost prevlake (zbog nedovoljnog gibanja katode ili nedovoljnog miješanja elektrolita), nisko katodno i anodno iskorištenje struje, hrapavost prevlake i nedovoljan sjaj prevlake (Gojić, 2010).

3.2.4. Elektrokemijsko nanošenje kadmija

Postupak elektrokemijskog nanošenja kadmija najveću primjenu ima u zaštiti čelika i lijevanih željeza, jer kadmijeve prevlake karakterizira odlična korozijska zaštita. Ovaj postupak se rijetko koristi kada je potrebno nanošenje podloge za prevlačenje drugim metalima. Za postupak elektrokemijskog nanošenja kadmija najčešće se kao elektroliti koriste cijanidi, a u posljednje vrijeme javlja se sve češća uporaba fluoroboratih i sulfatih elektrolita. Kadmijeve prevlake otporne su u jako lužnatim otopinama i morskim uvjetima, dok debljina kadmij prevlake, gustoća struje i katodno iskorištenje struje uvjetuju vrijeme elektrokemijskog nanošenja kadmija (Gojić, 2010).

3.2.5. Elektrokemijsko nanošenje kroma

Krom je plavo-bijeli do srebrno-sivi sjajni metal, karakterizira ga velika tvrdoća i krtost, kao i mogućnost da se može ispolirati do visokog sjaja (tablica 3-8). Krom se ne otapa u dušičnoj kiselini, međutim do njegovog otapanja dolazi u vrućoj sumpornoj i kloridnoj kiselini. Prevlake kroma su:

- otporne prema atmosferskoj koroziji pri sobnim i povišenim temperaturama
- otporne na trošenje
- imaju mali koeficijent trenja
- sjajne bez naknadne obrade.

Zbog navedenih svojstava postupak elektrokemijskog nanošenja kroma vrlo često se koristi kao postupak površinske obradbe.

Tablica 3-8. Osnovna svojstva atoma i elementarnog kroma (Vrsalović, 2012).

Atomski broj	24
Skupina	6
Perioda	4
Elektronska konfiguracija	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Oksidacijski broj	+2, +3, +6
Elektronegativnost	1,66
Atomski radijus/pm	124,9
Relativna atomska masa	51,9961 ± 0,0006
Talište	1857 °C
Vrelište	2672 °C
Gustoća	7,20 g/cm ³

Kao što je vidljivo iz tablice (3-8) krom može biti prisutan u više valentnih stanja. Nepostojanost na zraku uvjetuje da dvovalentne soli kroma, ne mogu biti upotrebljene za elektrolit u postupku elektrokemijskog nanošenja kroma. Također, za postupak elektrokemijskog nanošenja kroma nisu pogodni niti Cr³⁺ ioni u vodenim otopinama, iz razloga što su jako hidratizirani, te se teško reduciraju. S druge strane Cr(VI) u obliku kromata i Cr(VII) u obliku bikromata pogodni su za postupak elektrokemijskog nanošenja kroma, jer može doći do njihove redukcije na katodi uz uvjet da elektrolit sadrži potrebne anione koji imaju ulogu katalizatora (Vrsalović, 2012).

Također, jedna od bitnijih značajki postupka elektrokemijskog nanošenja kroma je ta što je za taloženje kroma potrebna puno veća gustoća struje (100-1000 puta), za razliku od ostalih postupaka elektrokemijskog nanošenja. Elektrolite u postupku kromiranja karakterizira činjenica da su najmanje osjetljivi na prisutnost primjesa, za razliku od ostalih elektrolita. U procesu elektrokemijskog nanošenja kroma dolazi do naglog opadanja iskorištenja struje s porastom temperature.

Otapanjem Cr(VI) oksida uz dodatak sumporne kiseline (H_2SO_4), priprema se kisela otopina za postupak elektrokemijskog nanošenja kroma, uslijed čega Cr-oksidi u reakciji s vodom daju kromatne anione (Gojić, 2010):



Do stvaranja prevlake kroma, dolazi procesom redukcije kromatnih iona:



Prevlake kroma prema namjeni mogu biti tvrde, dekorativne i porozne. Dekorativne Cr-prevlake najčešće se nanose na prevlake bakra, nikla, cinka i mjedi čime se postiže učinkovita zaštita od korozije, kao i postizanje estetskog izgleda, dok se tvrde kromove prevlake obično nanose na strojne dijelove izložene trošenju. Upotreba kromove kiseline (H_2CrO_4) karakteristična je za oba postupka, međutim razlikuju ih kemijski sastavi otopina, te radni uvjeti. Otapanjem kromovog oksida (CrO_3), dolazi do nastanka kromne kiseline (H_2CrO_4), te se on koristi kao izvor kroma u postupku elektrokromiranja. Sulfatni anioni SO_4^{2-} , upotrebljavaju se kao katalizatori pri postupku elektrokromiranja. Sulfatni anioni nalaze se u sumpornoj kiselini i natrijevom sulfatu, odnosno soli natrija i sumporne kiseline. Postupak tvrdog elektrokromiranja upotrebljava se kada se od obrađenih materijala zahtijeva visoka tvrdoća (850 – 1100 HV), te veoma dobra korozijska otpornost. Za razliku od tvrdog elektrokromiranja, kod dekorativnog elektrokromiranja krom se nanosi na već neku od postojećih prevlaka. Za dulji vijek trajanja dijelova upotrebljava se postupak tvrdog elektrokromiranja. Također, tvrdim kromiranjem nastaje površina s niskim koeficijentom trenja. (Gojić, 2010).

3.2.6. Elektrokemijsko nanošenje bakra

Bakar je svijetlo-crvenkasti sjajni metal, koji je relativno mekan, ali i žilav i savitljiv. Osnovna svojstva elementarnog bakra dana su u tablici (3-9). Bakar posebno karakterizira dobra provodljivost topline i električne struje. Bakar je stabilan metal na zraku, međutim dužim stajanjem dolazi do stvaranja zelene patine na njegovoj površini.

Tablica 3-9. Osnovna svojstva atoma i elementarnog bakra (Vrsalović, 2012).

Atomski broj	29
Skupina	11
Perioda	4
Elektronska konfiguracija	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Oksidacijski broj	+1, +2
Elektronegativnost	1.9
Atomski radijus/pm	127,8
Relativna atomska masa	63,546 ± 0,003
Talište	1085 °C
Vrelište	2562 °C
Gustoća	8,96 g/cm ³

Bakar se otapa samo u oksidirajućim kiselinama, međutim u prisutnosti kisika iz zraka dolazi do njegovog otapanja u razrijeđenoj sumpornoj kiselini, kao i u koncentriranoj kloridnoj kiselini. Zbog njegove vrlo dobre toplinske vodljivosti upotrebljava se u proizvodnji raznih izmjenjivača topline, a bitno područje primjene bakra je i proizvodnja slitina.

Postupak elektrokemijskog nanošenja bakra od velikog je značaja prvenstveno zbog njegove velike plemenitosti. Plemenitost bakra razlog je zbog kojeg važni metali mogu biti lako podvrgnuti postupku galvanizacije. Do postupka galvanizacije bakrom može doći izravno ili uz naknadnu mehaničku obradu. Visoka strujna i toplinska vodljivost površine materijala predstavljaju ostala važna svojstva materijala podvrgnutih postupku elektrokemijskog nanošenja bakra. Ta svojstva posebice dolaze do izražaja u elektroindustriji i izmjenjivačima topline. Antifrikcijsko djelovanje, također je važno svojstvo koje dolazi do izražaja u tehnici izvlačenja i kliznim ležajevima. Elektroliti za dobivanje prevlaka bakra su slijedeći: kiseli elektroliti (sulfatni, fluoroboratni i silikofluoridni) i alkalni elektroliti (cijanidni, pirofosfatni i amonijski). Od svih elektrolita, najveću primjenu u praksi imaju sulfatni elektroliti, čija je glavna komponenta CuSO_4 . Osnovne komponente elektrolita su slijedeće (Vrsalović, 2012):

- **Bakrov sulfat i sumporna kiselina ili bakrov fluorborat i fluorboratna kiselina** – predstavljaju osnovne komponente elektrolita. Nositelji bakrovih iona u otopini su bakrove soli, dok je uloga kiselina povećanje vodljivosti elektrolita i poboljšavanje svojstava taloženja bakra na metalnim površinama.
- **Kloridi** – imaju za zadatak smanjiti anodnu polarizaciju i ukoniti prugaste naslage u područjima visokih gustoća struja. Njihov utjecaj se očituje u izgledu površine, mikrotvrdoći, strukturi, kristalografskoj orijentaciji i unutarnjoj napetosti prevlake.
- **Fluorborati** – do stvaranja tamnih i mutnih prevlaka dolazi zbog niske koncentracije fluorborata.
- **Borna kiselina** – sprječava razgradnju bakrova fluorborata i stabilizira otopinu.
- **Dodaci za sjaj, glatkoću površine i čistoću zrna** -često se dodaju u kisele sulfatne kiseline.

Od parametara koji su bitni pri postupku elektrokemijskog nanošenja bakra ističu se temperatura i gustoća struje/miješanje. Povećanje temperature povećava vodljivost otopine, te smanjuje katodnu i anodnu polarizaciju. Povećanje gustoće struje za posljedicu ima smanjenje koncentracije bakrovih iona u otopini, a dolazi i do povećanja katodne polarizacije, kao i koncentracije sulfatnog iona. U posljednje vrijeme u sve većoj upotrebi je ultrazvučno miješanje, koje za posljedicu ima povećanje granične gustoće struje, strujne djelotvornosti i smanjenje koncentracijske polarizacije (Vrsalović, 2012). Pri elektrolizi kiselih elektrolita dolazi do slijedeće katodne i anodne reakcije:



3.2.7. Elektrokemijsko nanošenje plemenitih metala

Od svih postupaka elektrokemijskog nanošenja plemenitih metala, najvažniji je postupak elektrokemijskog nanošenja srebra. Ostali postupci uključuju elektrokemijsko nanošenje zlata, rodija, platine i paladija.

3.2.7.1. Elektrokemijsko nanošenje srebra

Srebro je bijeli metal visokog sjaja, veoma je kovak i rastezljiv. Od svih metala srebro se odlikuje najboljom vodljivošću topline i električne struje. Srebro je topljivo samo u oksidirajućim kiselinama, kao što su: dušična kiselina i vruća koncentrirana sumporna kiselina. Srebro je stabilno u atmosferskim uvjetima, međutim nakon nekog vremena dolazi do njegovog tamnjenja, što je posljedica reakcije sa sumporovodicima u zraku. Rezultat reakcije je crni sulfid. Postupak elektrokemijskog nanošenja srebra najveću primjenu ima u dekorativne svrhe zatim za izradu tehničkih proizvoda, najčešće u elektrotehnici i proizvodnji specijalnih ležajeva, te izradi kliznih površina.

Do izlučivanja srebra na metalnim predmetima uronjenim u otopinu njegovih soli, dolazi zbog njegovog vrlo pozitivnog standardnog potencijala. Vrlo visoki standardni potencijal razlog je izostanka primjene električne struje u procesu izlučivanja srebra. Nedostatak ovog procesa je slaba prionljivost nastalih galvanskih slojeva, te je zbog toga potrebno spriječiti njihovo odvajanje. Namjena predmeta na koji se nanose galvanski slojevi srebra diktira sastav cijanidnih elektrolita. Za dekorativne svrhe, elektroliti imaju niže koncentracije srebra, nego za inženjerske svrhe. Postupak elektrokemijskog nanošenja srebra ima niz prednosti kao što su: otpornost prema mnogim kemijskim utjecajima, lijep izgled površine, velika refleksija svjetla, te su galvanski slojevi srebra odlični vodiči elektriciteta i topline. Glavni nedostatak postupka elektrokemijskog nanošenja srebra je sklonost sulfidizaciji površine, pri čemu dolazi do gubitka sjaja i smanjenja vodljivosti (Vrsalović, 2012).

3.2.7.2. Elektrokemijsko nanošenje zlata

Zlato je žuti, sjajni metal koji se može izvući u listiće. Mekan je, kovak i savitljiv. Za zlato je karakteristično da se ne otapa u kiselinama i lužinama, kao i postojanost na zraku. Do njegovog otapanja dolazi samo u zlatotopci i cijanidnim otopinama koje sadrže kisik. Razlog otapanja je stvaranje kompleksa s kloridom, odnosno cijanidom. Postupak elektrokemijskog nanošenja zlata najveću primjenu ima u dekorativne svrhe, te za povećanje vrijednosti proizvoda. Kod proizvodnje poluvodiča, ispravljača i računala koristi se za dobivanje slojeva nepromjenjive moći refleksije i velike stabilnosti. Kada galvanski slojevi zahtijevaju veću tvrdoću, postupak elektrokemijskog nanošenja zlata, može se zamijeniti postupkom elektrokemijskog nanošenja njegovih slitina. Elektroliti koji se koriste pri postupku elektrokemijskog nanošenja zlata su slijedeći: cijanidni elektroliti (alkalni, neutralni i kiseli), te elektroliti koji ne sadrže cijanid (Vrsalović, 2012).

3.2.7.3. Elektrokemijsko nanošenje paladija

Paladij je sjajni srebrno-bijeli metal. Paladij je otporan na koroziju, dok se otapa u dušičnoj kiselini, vrućoj koncentriranoj sumpornoj kiselini, zlatotopci i talinama alkalija. Paladij je čist, kovak, savitljiv, te može apsorbirati velike količine vodika. Proizvodnja električnih dijelova u telekomunikacijskim tehnikama, proizvodnja poluvodiča, i izrada električnih kontakata područja su primjene postupka elektrokemijskog nanošenja paladija. Također, elektrokemijsko nanošenje paladija svoju primjenu ima i u dekorativne svrhe. Postupak elektrokemijskog nanošenja paladija može se provoditi u velikom broju elektrolita različitih sastava. Ti se elektroliti s obzirom na pH vrijednost otopine, mogu podijeliti na: alkalne (pH 8-13), neutralne (pH 5-8) i kisele (pH < 1 do 5). Za dobivanje glatkih, sjajnih i polusjajnih prevlaka paladija, upotrebljavaju se različiti dodaci i agensi za ovlaživanje (Vrsalović, 2012).

3.2.7.4. Elektrokemijsko nanošenje rodija

Rodij je tvrdi, sjajni i srebrni metal. Rodij reagira s talinama alkalija, dok je na zraku i u kiselinama stabilan. Rodij kao i njegove spojeve karakterizira izrazita toksičnost. Velika tvrdoća, otpornost prema kemijskim utjecajima i velika moć refleksije glavne su prednosti prevlaka rodija. Jednostavan sastav elektrolita prednost je postupka elektrokemijskog nanošenja rodija, međutim postupak je skuplji od elektrokemijskog nanošenja zlatom. Sposobnost galvaniziranja rodijem ima praktično svaka metalna površina, pri čemu posebnu važnost u ovom postupku imaju metalne površine kod kojih dolazi do trošenja djelovanjem trenja. Prednost rodija u odnosu na ostale metale platinske skupine, očituje se najvećoj otpornosti na trošenje trenjem. Postupak elektrokemijskog nanošenja rodija najveću primjenu ima u dekorativne svrhe. (Vrsalović, 2012).

4. OBRADA GALVANSKIH OTPADNIH VODA

4.1. Onečišćenje voda

Djelovanje različitih fizičkih, kemijskih i bioloških utjecaja dovodi do smanjivanja kvalitete vode, odnosno do onečišćenja vode. Onečišćenje vode može nastati fizičkim, kemijskim, biološkim i radiološkim načinom. Fizičko onečišćenje dovodi do povećanja temperature vode, pojave mutnoće vode, pojave boje, mirisa i okusa vode. Ispuštanje otpadnih voda iz industrijskih i energetske objekata, za posljedicu ima povećanje temperature, što dovodi do promjene fizičko – kemijskih svojstava vode. Taj negativni učinak promjene temperature, očituje se u promjeni gustoće, kinematičke viskoznosti, difuznosti kisika i sadržaju otopljenog kisika pri normalnom atmosferskom tlaku. Prisutnost virusa, patogenih bakterija i drugih mikroorganizama u vodi, ukazuje na biološko onečišćenje. Prisustvo određenih mikroorganizama u vodi smatra se vrlo opasnim po ljudsko zdravlje. Kemijsko onečišćenje voda može biti organsko i anorgansko. Ubrzan razvoj organske kemijske industrije, dovodi do sve češće pojave ove vrste onečišćenja, pri čemu se u vodi mogu naći i s njom reagirati različiti organski spojevi kao što su: nafta i njezini derivati, pesticidi, deterdženti i dr. Anorgansko onečišćenje voda može nastati miješanjem voda s rudničkim, industrijskim ili drugim otpadnim vodama, kao i procijeđivanjem otpadnih voda iz odlagališta. Posebnu opasnost kod ove vrste onečišćenja predstavljaju teški metali poput arsena, žive, kadmija, olova, šesterovalentnog kroma i bakra. Ovi teški metali predstavljaju izravnu opasnost po ekosustav, zbog svojih toksičnih učinaka. Prisustvo prirodnih radioaktivnih elemenata ili umjetnih radioizotopa u podzemnim vodama dovodi do radiološkog onečišćenja. Razlozi njihove pojave su ležišta urana, pogoni za preradu uranske rude, te odlagališta nuklearnog otpada (Mayer, 2004).

4.2. Voda u postupku galvanizacije

U postupku galvanizacije voda ima široku primjenu: za pripremu elektrolita, nadoknađivanje isparene vode iz kada za galvanizaciju, ispiranje i hlađenje. Za pripremu elektrolita u postupku galvanizacije koristi se demineralizirana ili deionizirana voda. Galvanske otpadne vode predstavljaju veliku opasnost za ekosustav, zbog prisustva štetnih tvari, prvenstveno teških metala čije se toksično djelovanje negativno odražava na ekosustav. Prilikom postupka galvanizacije upotrebljavaju se kemijski spojevi koji imaju vrlo štetne učinke po zdravlje ljudi i životinja, odnosno cijeli ekosustav, pa se iz tog razloga ne smiju nalaziti u vodama, u koncentracijama koje su iznad onih propisanih zakonskom legislativom. Kemijski spojevi koji se koriste u postupku galvanizacije su slijedeći (Vrsalović, 2012):

- organska otapala
- kiseline i baze
- soli metala
- kromna kiselina i kromati
- cijanidi

U postupku elektrokemijskog nanošenja različitim metalima dolazi do onečišćenja galvanskih voda teškim metalima, koji predstavljaju izravnu opasnost po zdravlje ljudi, te su iz tog razloga razvijene različite metode za njihovo uklanjanje i obradu galvanskih otpadnih voda. Izbor određene metode za uklanjanje teških metala iz galvanskih otpadnih voda, prvenstveno će ovisiti o vrsti onečišćivača.

4.3. Teški metali u galvanskim otpadnim vodama

Prisutnost teških metala u galvanskim otpadnim vodama predstavlja veliku opasnost po onečišćenje okoliša, kao i zdravlje ljudi i životinja. Teškim metalima smatraju se oni čija je gustoća veća od 5 g/cm^3 . Većinu metala koji pripadaju ovoj grupi karakterizira velika topljivost, toksičnost i kancerogenost. Teške metale čini slijedeća grupa elemenata: bakar, srebro, cink, kadmij, zlato, živa, olovo, krom, željezo, nikal, kositar, arsen, selenij, molibden, kobalt, mangan i aluminij (Gunatilake, 2015). Tablica (4-1) prikazuje maksimalne koncentracije teških metala.

Tablica 4-1. Maksimalne koncentracije teških metala (Babel i Kurniawan, 2003).

Teški metal	Posljedica	Koncentracija (mg/L)
Arsen	Rak, problemi s kožom, problemi s disanjem.	0,05
Kadmij	Oboljenje srca i krvnih žila, uništava krvne stanice, oštećenje bubrega.	0,01
Krom	Kao Cr (VI) može izazvat rak.	0,05
Bakar	Mučnina, kronična astma, dermatitis.	0,25
Nikal	Rak pluća.	0,20
Cink	Depresija, letargija, utjecaj na živčani sistem.	0,80
Olovo	Oštećenje mozga fetusa, bolesti bubrega, utjecaj na živčani sustav.	0,006
Živa	Akutna i kronična trovanja, nervna razaranja i smrt.	0,00003

Teški metali hranidbenim lancem dopijevaju u ljudski organizam i pri tome mogu blokirati enzime i metaboličke puteve u ljudskom tijelu. Do akumulacije teških metala poput: kroma, cinka, kadmija, olova, nikla, bakra, srebra i titana posebno dolazi uslijed postupka elektrokemijskog nanošenja. Ukoliko neobrađene galvanske otpadne vode dopiju u gradski uređaj za obradu komunalnih otpadnih voda, prisustvo teških metala blokira aerobnu i anaerobnu razgradnju u biološkom stupnju obrade komunalnih otpadnih voda. Kao posljedica postupka elektrokemijskog nanošenja nastaje i galvanski mulj koji se kategorizira kao opasan otpad i zahtijeva opsežnu obradu. Uklanjanje ovih teških metala iz otpadnih voda postao je glavni predmet sve strožih zakonskih legislativa (Barakat, 2010).

4.4. Metode obrade galvanskih otpadnih voda

Metode obrada galvanskih otpadnih voda mogu biti slijedeće: kemijske, elektrokemijske i biološke. Teški metali mogu se izdvojiti iz otpadnih voda različitim procesima kao što su: kemijsko taloženje, ionska izmjena, metode membranskog odvajanja itd. Ove procese karakteriziraju nedostaci kao nepotpuno uklanjanje, velika potrošnja energije i stvaranje toksičnog mulja (Eccles, 1999).

U posljednje vrijeme istraživanja su usmjerena prema razvitku jeftinijih i efikasnijih tehnologija, kako bi se smanjila količina i poboljšala kvaliteta otpadnih voda. Adsorpcija je postala jedna od alternativnih tehnologija obrade, zbog sve veće potrage za jeftinim adsorbensima koji imaju velik kapacitet vezanja teških metala (Leung et al., 2000). Adsorbenti mogu biti mineralnog, organskog, i biološkog podrijetla, zeoliti, biomasa, poljoprivredni otpad i polimerni materijal (Kurniawan et al., 2005). Membransko odvajanje se posebice upotrebljava za obradu anorganskih otpadnih voda. Postoje različiti tipovi membranskog odvajanja kao što su: ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i reverzna osmoza (RO) (Kurniawan et al, 2006). Elektrokemijske metode poput elektrodijalize također su dale doprinos pri zaštiti okoliša. Jedna od metoda koje su se pokazale inovativnim i obećavajućim je fotokatalitička metoda. Iako se mnoge navedene metode mogu koristiti za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda, idealna

metoda osim što mora odgovarati danim uvjetima, treba uzeti u obzir i maksimalne koncentracije teških metala prikazane u tablici (4-1) (Barakat, 2010).

4.4.1. Kemijske metode obrada galvanskih otpadnih voda

Kemijske metode uklanjanja teških metala iz galvanskih otpadnih voda uključuju: kemijsko taloženje, flotaciju, adsorpciju i ionsku izmjenu. Faktori koji utječu na primjenu i efikasnost ovih metoda su: visok sadržaj gline/silta, humusa, kalcita, željeza, aniona i teških metala (Fu i Wang, 2011). Zavisno od volumena, vrste i koncentracije otpadnih voda, kemijska obrada može biti protočna i neprotočna. Otpadne vode dijele se po obliku zagađenosti i posebno obrađuju u svrhu što efikasnijeg pročišćavanja.

4.4.1.1. Kemijsko taloženje

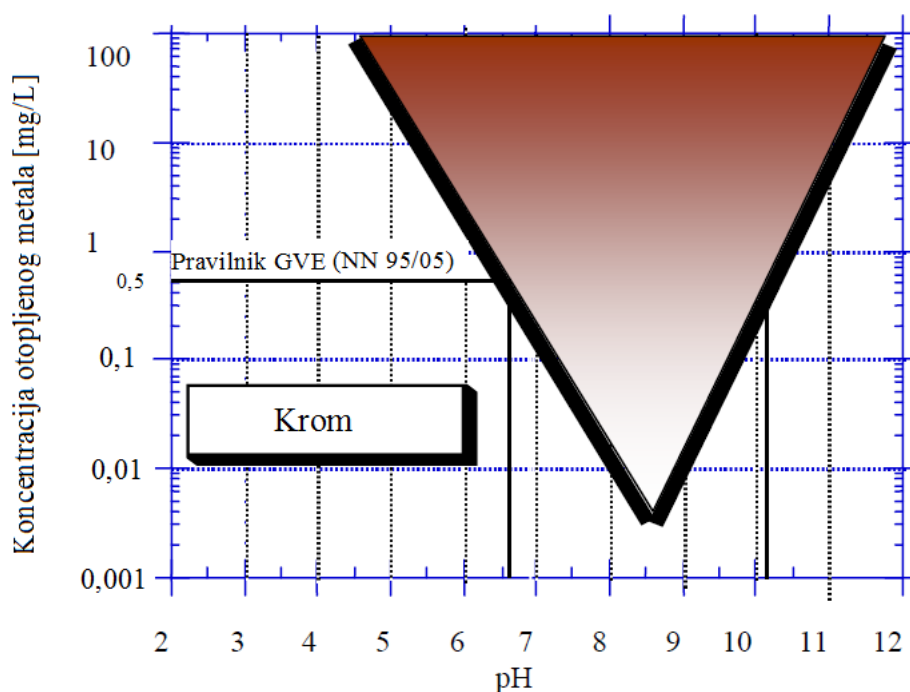
Kemijsko taloženje jedna je od metoda s najvećom primjenom pri uklanjanju teških metala iz otpadnih galvanskih voda zbog svoje jednostavnosti. Uklanjanje teških metala procesom kemijskog taloženja sastoji se od slijedećih koraka (Seneviratne, 2007):

- predobrada
- taloženje
- flokulacija
- stvaranje taloga metala.

Proces kemijskog taloženja stvara netopljive taloge teških metala u obliku hidroksida, sulfida, karbonata i fosfata. Mehanizam procesa kemijskog taloženja temelji se na stvaranju netopljivog taloga metala, koji nastaje pri reakciji metala otopljenih u otopini, te hidroksida, sulfida, karbonata i fosfata (Gunatilake, 2015). Slijedeća reakcija prikazuje mehanizam procesa kemijskog taloženja:



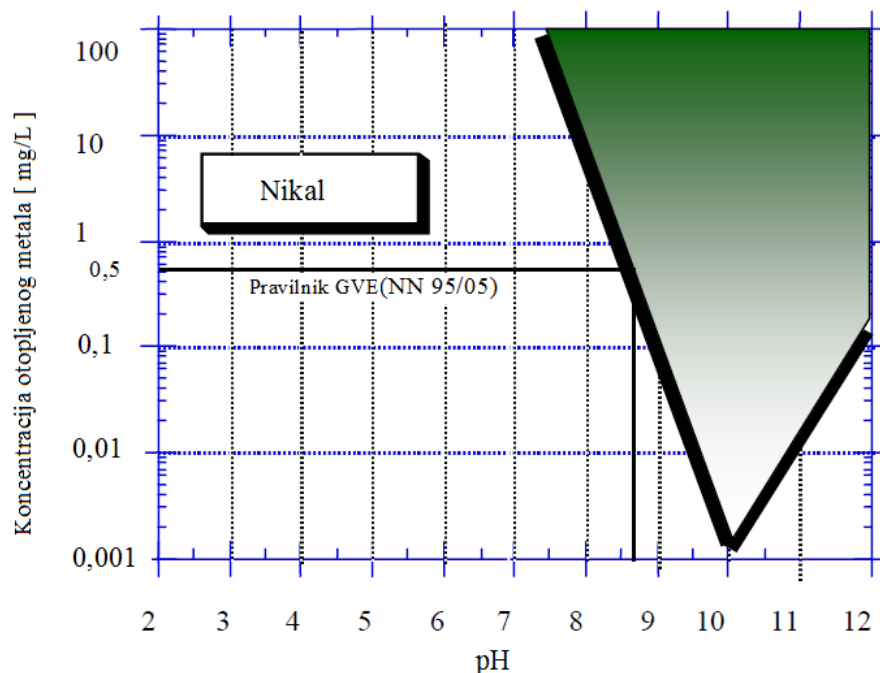
M^{2+} predstavlja otopljene ione metala, OH^- predstavlja hidrokside, dok $M(OH)_2$ predstavlja hidrokside metala. Vapno i vapnenac najčešći su kemijski reagensi koji se koriste u procesu kemijskog taloženja, zbog lake nabave i niske cijene. Kemijsko taloženje vapnencem efikasno se primjenjuje za obradu anorganskih onečišćivača s koncentracijom metala većom od 1000 mg/L (Barakat, 2010). Na postotak uklonjenih iona metala ponajviše utječe: pH, temperatura, početna koncentracija i naboj iona. Najčešće korištena metoda kemijskog taloženja je taloženje metala u obliku hidroksida, zbog svoje jednostavnosti i automatske kontrole pH. Tijekom procesa taloženja hidroksida teških metala, prvenstveno se mora voditi računa o pH vrijednosti kod koje dolazi do procesa taloženja. Razlog tomu je amfoternost pojedinih metala (Gunatilake, 2015). Slika (4-1) pokazuje krivulju teorijske topivosti kromovog hidroksida $Cr(OH)_3$.



Slika 4-1. Krivulja teorijske topivosti hidroksida kroma $Cr(OH)_3$ (Ayres et al., 1994).

Krom u otopinama može biti prisutan u obliku trovalentnog Cr^{3+} i šesterovalentnog Cr^{6+} iona. Reduciranjem Cr^{6+} iona u Cr^{3+} oblik dodatkom $NaHSO_3$, postiže se taloženje s hidroksilnim ionom. Razlog reduciranja Cr^{6+} u Cr^{3+} oblik je taj što Cr^{6+} oblik stvara kompleks kromata koji se ponaša kao anion i ne može stvarati netopljivi hidroksid. $Cr(OH)_3$ ima svojstva amfoternog spoja (Seneviratne, 2007).

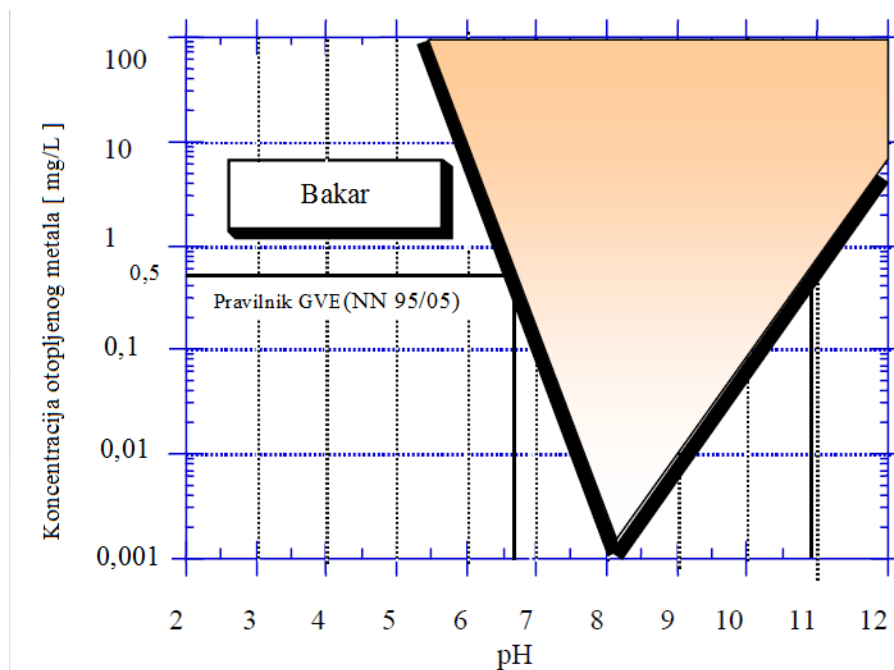
Slika (4-1) prikazuje da oko pH vrijednosti 6,5 i 10,2 dolazi do taloženja kromovog hidroksida. Vrijednosti propisane “Pravilnikom o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama” (NN 95/05), otopljeni krom ne bi zadovoljio, ukoliko bi do njegovog taloženja došlo ispod i iznad tih vrijednosti. Na slici (4-2) prikazana je krivulja teorijske topivosti hidroksida nikla Ni(OH)_2 .



Slika 4-2. Krivulja teorijske topivosti hidroksida nikla Ni(OH)_2 (Ayres et al., 1994).

Oko pH vrijednosti od 8,7 dolazi do procesa taloženja hidroksida nikla Ni(OH)_2 . Za hidroksid nikla karakteristična je nemogućnost naknadnog otapanja.

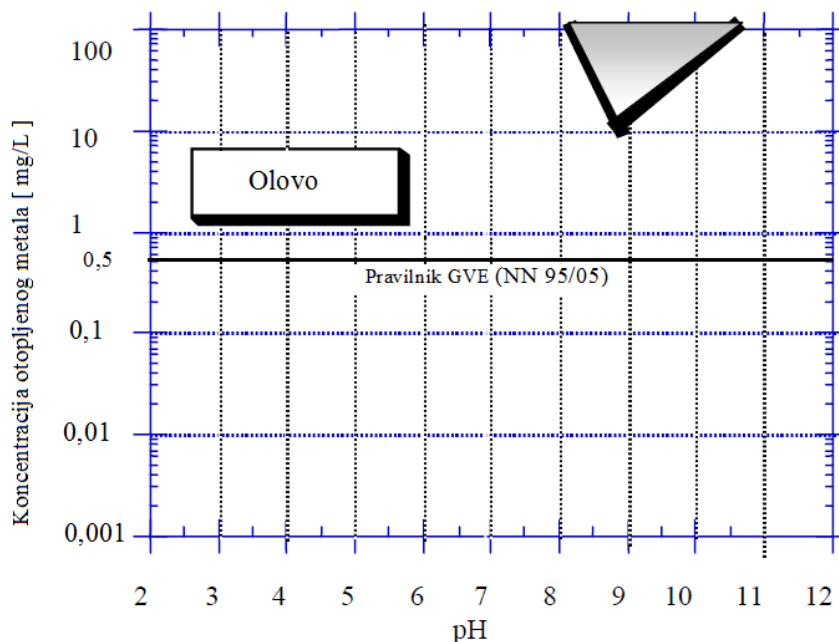
Slika (4-3) pokazuje krivulju teorijske topivosti hidroksida bakra Cu(OH)_2 . Do procesa taloženja hidroksida bakra dolazi pri pH vrijednosti od 6,7. Za razliku od hidroksida nikla, kod hidroksida bakra dolazi do procesa naknadnog taloženja pri pH vrijednosti od približno 11. Cu(OH)_2 je amfoteran (Ukmar, 2009).



Slika 4-3. Krivulja teorijske topivosti hidroksida bakra Cu(OH)_2 (Ayres et al., 1994).

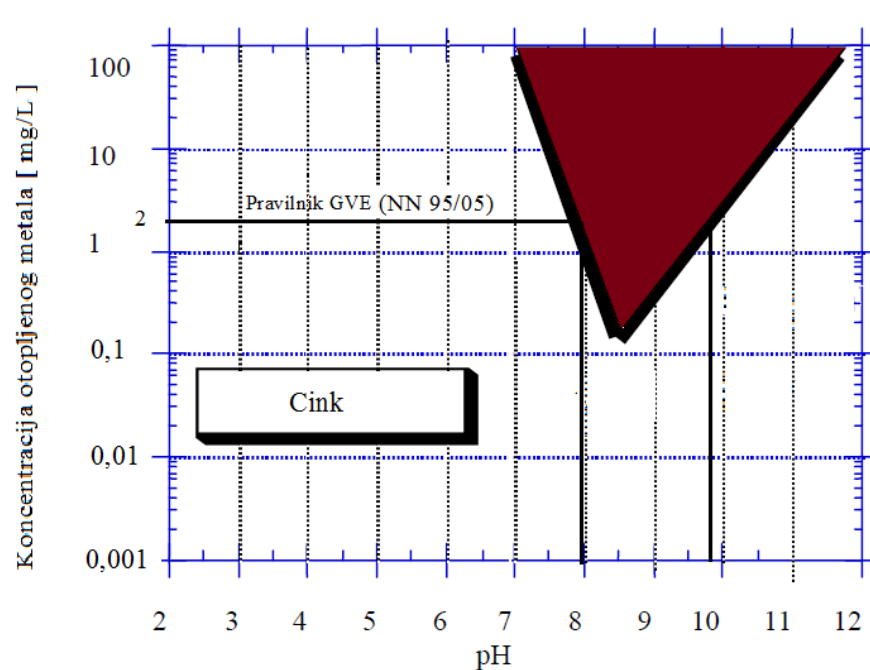
Krivulju topivosti hidroksida olova Pb(OH)_2 , prikazuje slika (4-4). Granična vrijednost za olovo propisana “Pravilnikom o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama” (NN 95/05) iznosi 0,5 mg/L.

Sa slike (4-4) jasno je vidljivo kako koncentracija otopljenog olova iznosi 10 mg/L. Upravo je visoka koncentracija olova koja je dvadeset puta veća od koncentracije propisane “Pravilnikom o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama” (NN 95/05), glavni razlog zbog kojeg se galvanske otpadne vode koje sadrže olovo, ne mogu obraditi metodom kemijskog taloženja s hidroksilnim ionom. Zahtjeve Pravilnika NN 95/05, također ne zadovoljava ni konstanta produkta topivosti za hidroksid olova Pb(OH)_2 , koja iznosi $1,43 \cdot 10^{-20}$ (Ukmar, 2009).



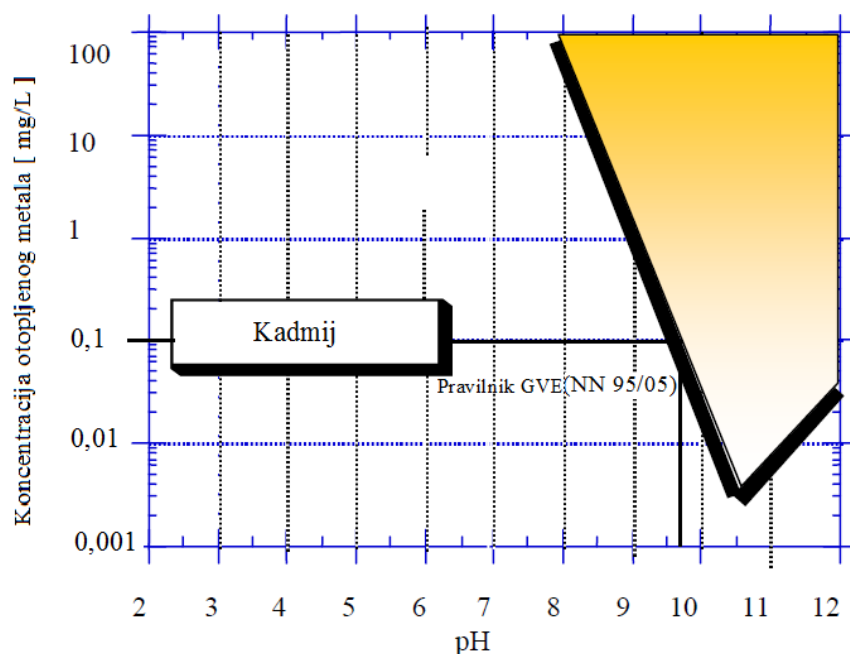
Slika 4-4. Krivulja teorijske topivosti hidroksida olova Pb(OH)_2 (Ayres et al., 1994).

Zn(OH)_2 kao i hidroksid bakra karakterizira naknadno otapanje koje nastupa kod pH vrijednosti oko 10, dok do taloženja dolazi kod pH vrijednosti od oko 8. Cink je veoma amfoteran element.



Slika 4-5. Krivulja teorijske topivosti hidroksida cinka Zn(OH)_2 (Ayres et al., 1994).

Krivulja teorijske topljivosti hidroksida kadmija $\text{Cd}(\text{OH})_2$ prikazana je na slici (4-6). Kod pH vrijednosti od oko 9,5 dolazi do procesa taloženja hidroksida kadmija. Hidroksid kadmija $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ne pokazuje svojstvo amfoternosti.

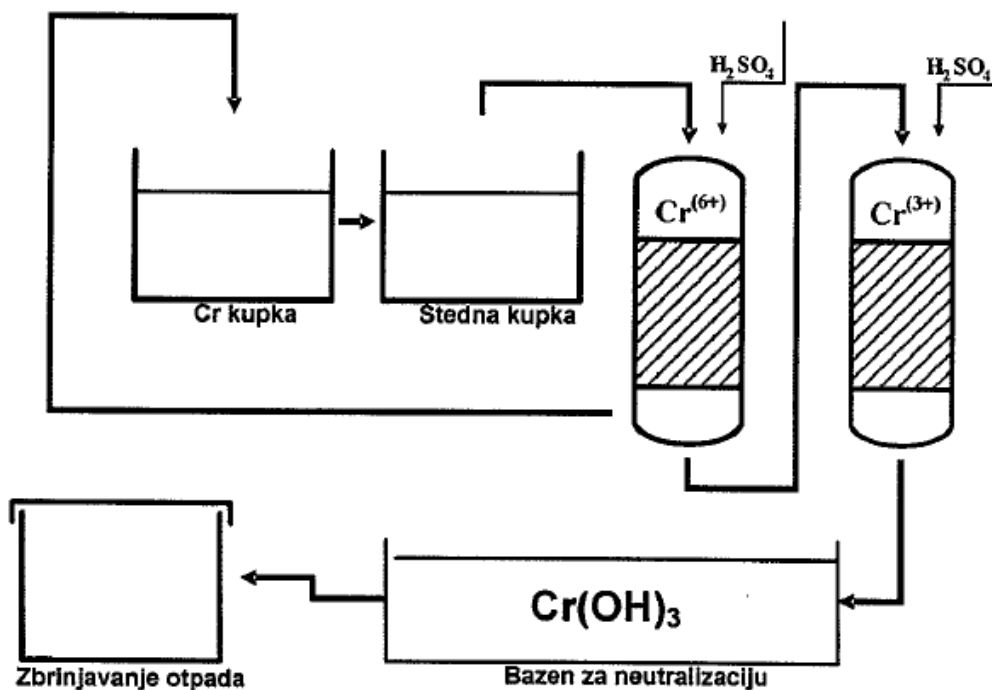


Slika 4-6. Krivulja teorijske topivosti hidroksida kadmija $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (Ayres et al., 1994).

Krivulje teorijskih topljivosti metala prikazanih na slikama (4-1,- 4-6) bazirane su na idealnim uvjetima. U galvanskim otpadnim vodama mogu se pronaći spojevi poput cijanida i amonijaka koji sprječavaju proces kemijskog taloženja metala (Ayres et al., 1994). Amfoterni metali poput bakra, kadmija i cinka mogu stvoriti komplekse amonijaka, pri čemu ne dolazi do procesa kemijskog taloženja. Ukoliko su prisutna dva metala, čije se pH vrijednosti (kod kojih dolazi do procesa taloženja) razlikuju, izabire se optimalna pH vrijednost. Drugi način je upotreba vrste spojeva poznatih kao ditiokarbamati i tritiokarbamati (Seneviratne, 2007). Proces kemijskog taloženja u obliku sulfida se izbjegava zbog velike otrovnosti plina sumporovodika (H_2S). Nedostaci procesa obrade galvanskih otpadnih voda kemijskim taloženjem su slijedeće: nemogućnost vraćanja metala u procesnu posudu, stvaranje galvanskog mulja (koji predstavlja opasni otpad, te zahtijeva dodatnu obradu), cijena kemikalija potrebnih za redukciju i taloženje, sporo taloženje metala, prisustvo više metala dovodi do otežanog procesa taloženje zbog njihove amfoternosti, reguliranje pH vrijednosti itd (Barakat, 2010).

4.4.1.2. Ionska izmjena

Ionska izmjena je proces u kojem dolazi do zamjene neželjenih otopljenih iona sa ionima sličnog naboja. U procesu ionske izmjene, ionski izmjenjivač (krutina) može privući otopljene ione iz tekuće faze u čvrstu fazu. Proces ionske izmjene je najčešće korišten postupak obrade otpadnih voda. Proces ionske izmjene posebno se koristi kod postupka galvanizacije, za uklanjanje otopljenih teških metala iz galvanskih otpadnih voda. U procesu ionske izmjene obično se kao ionski izmjenjivači koriste sintetičke organske smole. Sintetičke organske smole su netopljive krutine koje mogu apsorbirati pozitivne ili negativne ione iz otopine elektrolita i otpustiti druge ione istog naboja u otopinu u istoj koncentraciji. Tijekom procesa dolazi do izmjene pozitivno nabijenih iona iz smola kao što su vodikovi i natrijevi ioni sa pozitivno nabijenim ionima iz otopine kao što su ioni nikla, bakra i cinka. Na isti način dolazi do izmjene negativno nabijenih iona iz smole poput hidroksilnog i kloridnog iona sa negativno nabijenim ionima iz otopine poput iona kroma, sulfata, nitrata, i cijanida, te otopljenog organskog ugljika (Gunatilake, 2015). Ionska izmjena također je jedan od tehnoloških procesa recikliranja metala u galvanotehnici. Na slici (4-7) prikazana je shema obrade kromatnih galvanskih otpadnih voda.

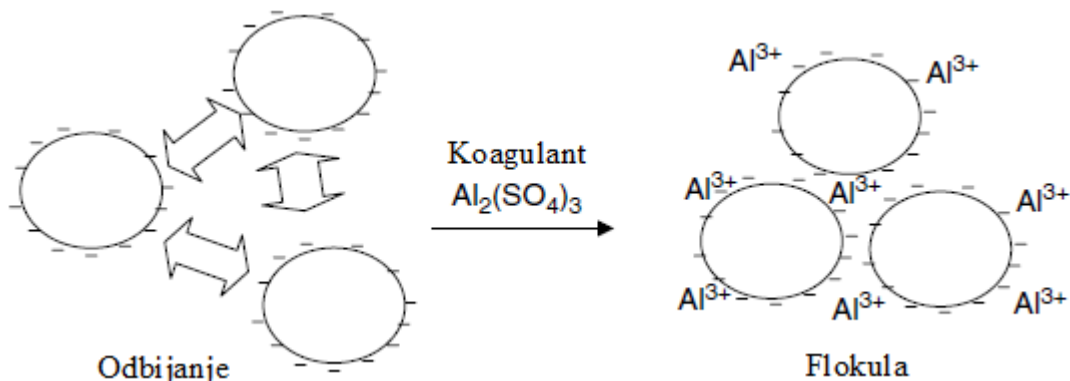


Slika 4-7. Shema obrade kromatnih galvanskih otpadnih voda (Ukmar, 2009).

Prolaskom otopine iz štedne kupke u kojoj je prisutan Cr^{6+} ion kroz prvu kolonu, dolazi do njegovog vezanja. Najučinkovitija metoda uklanjanja Cr^{6+} iona je njegova redukcija u Cr^{3+} oblik. Do procesa taloženja dolazi reakcijom zaostalog Cr^{3+} i hidroksilnog iona, pri čemu nastaje hidroksid kroma koji se tretira kao opasan otpad (Ukmar, 2009). Kao najčešći reducenti koriste se: natrij sulfit, natrij bisulfit i željezov sulfat. Za proces ionske izmjene karakteristične su slijedeće prednosti: vraćanje metala u procesnu posudu, nemogućnost nastanka galvanskog mulja, troškovi obrade i zbrinjavanja galvanskog mulja su niski, velika efikasnost uklanjanja teških metala iz vodenih otopina, posebice vodenih otopina s niskom koncentracijom teških metala. Navedene stavke daju prednost postupku ionske izmjene u obradi galvanskih otpadnih voda u odnosu na postupak kemijskog taloženja. Nemogućnost primjene metode ionske izmjene u koncentriranim otopinama metala, kao i neselektivnost ionskog izmjenjivača, te njegova velika osjetljivost na pH otopine, glavni su nedostaci metode ionske izmjene (Gunatilake, 2015).

4.4.1.3. Koagulacija i flokulacija

Koagulacija je proces koji se koristi kada unutar određenog vremena ne dolazi do nakupljanja koloidnih čestica, te je iz tog razloga nužna primjena kemikalija koje omogućuju njihovo nakupljanje. Do nakupljanja koloidnih čestica ne dolazi zbog postojanja električnog vanjskog sloja negativnog naboja. Za neutralizaciju vanjskog statičkog naboja, koriste se kemikalije s visoko pozitivnim nabojem prema masenom omjeru poput: aluminijevog sulfata, željezovog klorida i sintetičkih polimera (slika 4-8). Važna svojstva polimera su: tip polimera (kationski, anionski ili amfolitski), gustoća naboja, molekularna težina i funkcionalna grupa. Funkcionalne grupe mogu biti poliamidi i akrilamidi (Seneviratne, 2007).



Slika 4-8. Mehanizam procesa koagulacije – flokulacije (Seneviratne, 2007).

Dodatno napredovanje procesa postiže se dodavanjem flokulanata, kao što je bentonitna glina. Flokulacija je proces u kojem se destabilizirane čestice ili čestice nastale kao rezultat destabilizacije međusobno privlače slabim silama ili do njihovog nakupljanja u velike aglomerate dolazi reakcijama s anorganskim flokulantima. Kao što je prikazano na (slici 4-8), kada se naboj ukloni, dolazi do nakupljanja koloidnih čestica u sve veće nakupine, odnosno flokule koje se zatim mogu ukloniti postupkom filtracije ili flotacije (Seneviratne, 2007). Mehanizam procesa koagulacije – flokulacije kod uklanjanja teških metala iz galvanskih otpadnih voda, temelji se na mjerenju zeta potencijala (ζ), kao kriterija koji definira elektrostatičku interakciju između onečišćivača i koagulant – flokulanta. Nastajanje mulja i prijenos toksičnih spojeva u krutu fazu glavni su nedostaci ovih procesa (Gunatilake, 2015).

4.4.1.4. Adsorpcija

Adsorpcija je proces u kojem se otopljene i koloidne tvari vežu na površinu krute tvari. Kruta tvar na čijoj se površini odvija proces adsorpcije naziva se adsorbent, dok se tvar koja se veže naziva adsorbat. Za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda u procesu adsorpcije kao adsorbenti mogu se koristiti adsorbenti izvedeni iz poljoprivrednog otpada, industrijski nusproizvodi, prirodni materijali i modificirani biopolimeri. Za dobre adsorbente karakteristično je da imaju vrlo veliku površinu. Tehnička primjenjivost i isplativost glavni su čimbenici koji igraju ulogu pri izboru odgovarajućeg adsorbenta u procesu adsorpcije (Barakat, 2010).

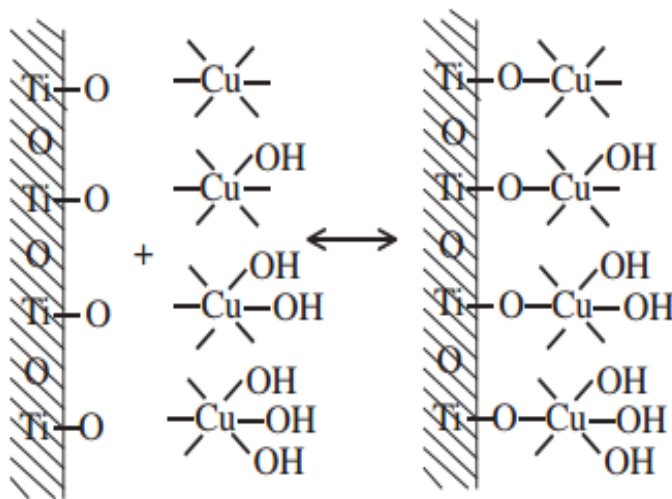
4.4.1.4.1. Adsorpcija na prirodnim materijalima

Prirodni zeoliti od posebnog su interesa kao adsorbenti zbog svoje sposobnosti ionske izmjene. Među najčešće proučavanim prirodnim zeolitima, veliku selektivnost za određene ione teških metala poput Pb(II), Cd(II), Zn(II) i Cu(II) pokazao je klinoptilolit. Također je utvrđeno da sposobnost kationske izmjene klinoptilolita ovisi o metodi predobrade i da se kondicioniranjem povećava mogućnost njegove ionske izmjene kao i efikasnost uklanjanja iona teških metala (Babel i Kurniawan, 2003; Bose et al., 2002). U procesu adsorpcije prirodnim zeolitima, vrlo bitnu ulogu ima pH vrijednost otopine. Brojni provedeni pokusi, pokazali su da zeoliti uklanjaju ione teških metala pri različitim pH vrijednostima. Tako npr. zeolit 4A adsorbira Cu(II) i Zn(II)

ione u neutralnom i lužnatom području, dok Cr(IV) ione adsorbira u kiselom području (Barakat, 2008a). Minerali glina mogu biti modificirani s polimernim materijalima, što za posljedicu ima povećanje njihove sposobnosti uklanjanja teških metala iz vodenih otopina. Takvi adsorbenti se nazivaju glina – polimer kompoziti (Vengris et al., 2001; Sölennera et al., 2008; Abu-Eishah, 2008). Kao novi adsorbenti za uklanjanje teških metala iz vodenih otopina, koriste se kalcinirani fosfat pri 900 °C, aktivni fosfat (s dušičnom kiselinom) i cirkonij fosfat (Aklil et al., 2004; Pan et al., 2007).

4.4.1.4.2. Adsorpcija na industrijskim nusproizvodima

Industrijski nusproizvodi kao što su: lebdeći pepeo, otpadno željezo, željezna šljaka i hidratizirani titanijev dioksid (TiO_2), mogu biti kemijski modificirani kako bi se povećala njihova efikasnost izdvajanja teških metala iz otpadnih voda. Zeleni pijesak kao nusproizvod industrije željeza, također je korišten kao adsorbent za uklanjanje Zn(II) iona (Lee et al., 2004). Pokusi su provedeni i sa lebdećim pepelom za uklanjanje Cu(II) i Pb(II) iona. Hidratizirani titanijev dioksid (TiO_2), upotrijebljen je u pokusima uklanjanja Cr(VI) i Cu(II) iona. U pokusima je utvrđeno da adsorbirani Cu(II) ioni, mogu biti podvrgnuti procesu površinske hidrolize porastom pH vrijednosti. To dovodi do nastanka Cu(II) površinskih kompleksa poput TiO-CuOH , TiO-Cu(OH)_2 i TiO-Cu(OH)_3 (Barakat, 2005) (slika 4-9).



Slika 4-9. Mehanizam adsorpcije Cu(II) na hidratizirani TiO_2 (Barakat, 2005).

4.4.1.4.3. Adsorpcija na modificiranim biopolimerima i hidrogelovima

Biopolimeri su posebno zanimljivi zbog toga što su sposobni sniziti koncentraciju iona prijelaznih metala, široke su dostupnosti i sigurni prema okolišu. Biopolimeri također sadrže nekoliko funkcionalnih grupa kao npr. hidroksilne i amino grupe koje povećavaju efikasnost adsorpcije teških metala. Kao novi adsorbenti za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda koriste se modificirani biopolimeri na bazi polisaharida, izvedeni iz hitina, hitozana i škroba. Dva su glavna načina pripreme sorbenta koji sadrži polisaharide (Crini, 2005):

1. Reakcija umrežavanja, odnosno reakcija između hidroksilnih i amino skupina lanaca s agensom za spajanje, pri čemu nastaju mrežaste strukture netopljive u vodi (gelovi).
2. Imobilizacija polisaharida na netopive strukture, podržana reakcijama spajanja ili cijepljenja kako bi se dobili hibridni ili kompozitni materijali.

Pokusi provedeni s umreženim hitozanom pokazali su da on pri pH vrijednosti od 5, ima odličan kapacitet sorpcije za Cu(II) ione. Tablica (4-2) pokazuje adsorpcijske kapacitete modificiranih biopolimera pri uklanjanju teških metala (Crini, 2005).

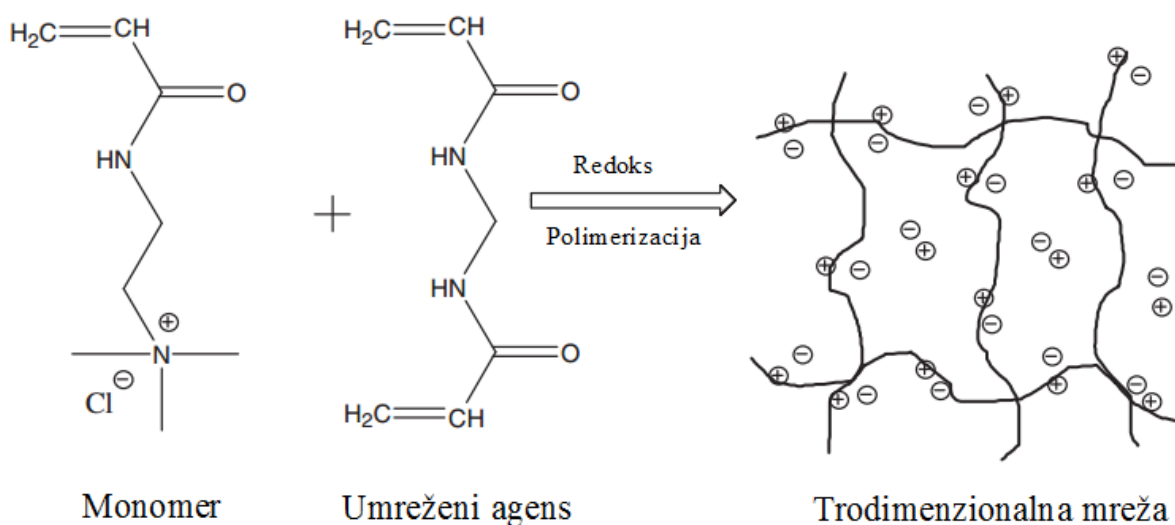
Tablica 4-2. Adsorpcijski kapaciteti modificiranih biopolimera za teške metale (Crini, 2005).

Adsorbent	Adsorpcijski kapacitet (mg/g)					
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cr ⁶⁺	As ⁵⁺
Umreženi hitozan		150		164		230
Umreženi škrob gel	433			135		
Aluminij-hitozan kompozit				200		

Mehanizam procesa sorpcije materijala baziranih na polisaharidima razlikuje se od ostalih adsorbenata. Mehanizmi sorpcije tih materijala su komplicirani, jer ukazuju na prisutnost različitih interakcija.

Na taj način mogu biti prisutna dva različita mehanizma (kelacija i ionska izmjena), što ovisi o pH vrijednosti. Hitozan se odlikuje visokim postotkom dušika u formi amino grupa, koje su odgovorne za adsorpciju iona metala tijekom procesa kelacije. Kelacija je proces koji se temelji na vezivanju teških metala, pri čemu se koriste kelati koji na sebe vežu ione teških metala (Crini, 2005).

Hidrogelovi predstavljaju umrežene hidrofilne polimere koji su sposobni povećati svoj volumen, zahvaljujući svojstvu bubrenja u vodi, te se koriste u procesu pročišćavanja otpadnih voda (slika 4-10). Za uklanjanje As(V) iona sintetiziran je poli(3-akrilamidpropil)trimetil amonij klorid hidrogel. Uklanjanje teških metala odvija se procesom difuzije vode, koja nosi teške metale u hidrogelove. Maksimalni kapacitet vezanja postiže se kada pH vrijednost iznosi 6 (Barakat i Sahiner, 2008).



Slika 4-10. Nastanak trodimenzionalne mreže kationskog hidrogela (Barakat i Sahiner, 2008).

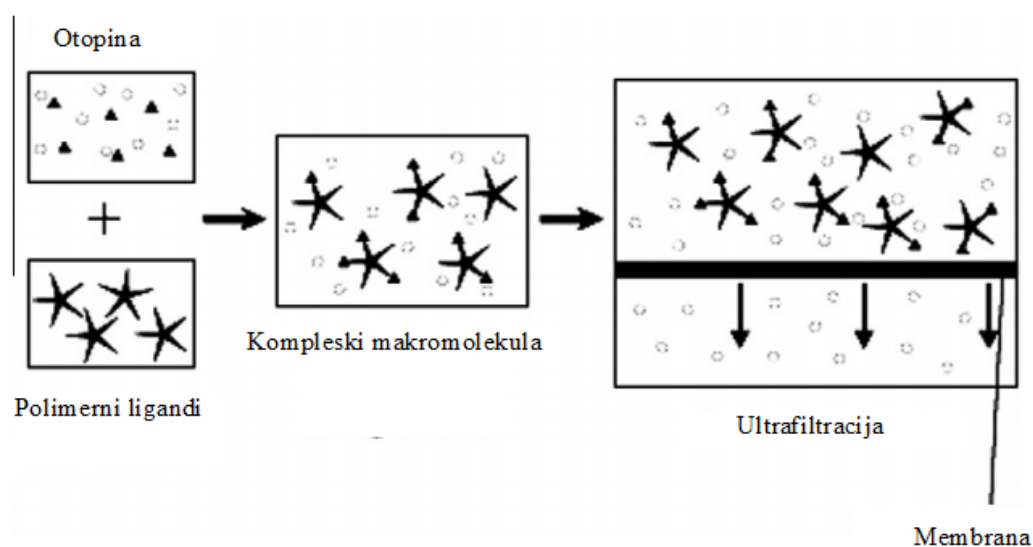
4.4.2. Membranski procesi

Procesi membranskog odvajanja od posebnog su značenja pri uklanjanju anorganskog efluenta. Membranski procesi su procesi kod kojih se pročišćavanje otpadnih voda odvija upotrebom polupropusnih membrana koje propuštaju vodu, a zaustavljaju tvari koje treba ukloniti iz vode. Procesima membranskog odvajanja moguće je ukloniti suspendirane krute tvari, organske spojeve i anorganske onečišćivače kao što su teški metali. Sve membranske procese karakterizira prethodno pročišćavanje otpadne vode. Ovisno o veličini čestica koje mogu biti zadržane, membranski postupci mogu biti: reverzna osmoza (RO), ultrafiltracija (UF), nanofiltracija (NF) i elektrodijaliza (Gunatilake, 2015). Nanofiltracija (NF) je proces membranske filtracije koji se koristi za uklanjanje teških metala iz galvanskih otpadnih voda, uklanjanje nitrata, omekšavanje vode itd. Proces nanofiltracije u sve većoj mjeri zamjenjuje proces reverzne osmoze u postupku pročišćavanja otpadnih voda, zbog manje potrošnje energije i većeg protoka (Cadotte et al., 1988; Gozavez et al., 2002). Veličina pora nanofiltracijskih membrana iznosi 1 nm. Njihova sposobnost odbijanja krutina nije određena veličinom pora membrane, nego selektivnošću prema naboju iona i molekularnoj masi. Iz tog razloga, nanofiltracija je selektivna prema dvovalentnim ionima poput Ca^{2+} i Mg^{2+} (Seneviratne, 2007).

Ultrafiltracija koristi propusnu membranu za odvajanje teških metala, makromolekula i suspendiranih tvari od anorganske otopine. Veličina pora membrane iznosi (5-20 nm). Zavisno o karakteristikama membrane, efikasnost izdvajanja teških metala u koncentracijama od 10 do 112 mg/L, pri pH vrijednosti od 5 - 9,5 i tlaku od 2 do 5 bara može biti veća od 90 % (Gunatilake, 2015). Provedena su istraživanja uklanjanja Zn(II) i Cu(II) iona iz otpadnih voda pomoću membranske filtracije pojačane hitozanom. Rezultati ovih istraživanja su pokazali da je uspješnost uklanjanja teških metala ovim postupkom šest do deset puta veća nego običnom membranskom filtracijom (Juang i Shiau, 2000).

Razlog tomu su amino grupe koje sadrži lanac hitozana. Također povećanje pH vrijednosti, dovelo bi do povećanja nastanka metal-hitozan kompleksa. U tu svrhu su (Saffaj et al., 2004) proveli istraživanje, u kojem su za uklanjanje Cd(II) i Cr(III) iona iz otopine koristili ZnAl_2O_4 - TiO_2 ultrafiltracijsku membranu. Efikasnost izdvajanja Cd(II) iona iznosila je 93 %, dok je

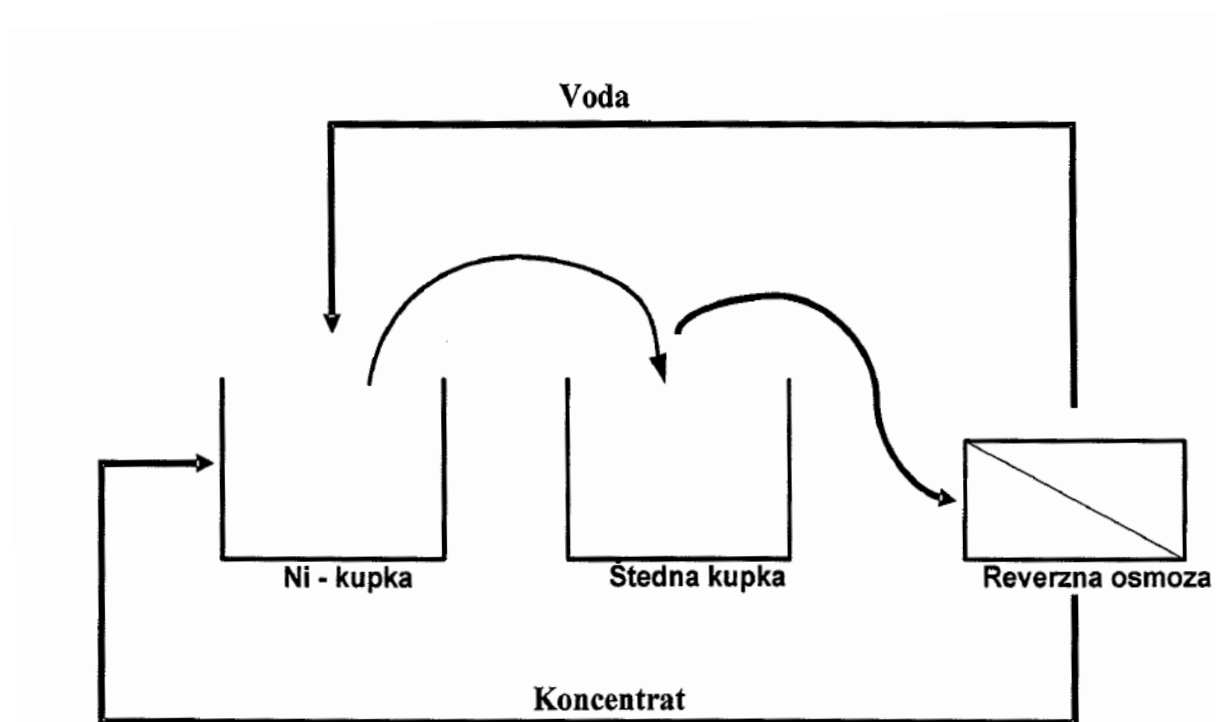
efikasnost izdvajanja Cr(III) iona iznosila 86 %. Velika efikasnost može biti posljedica jake interakcije između dvovalentnih kationa i pozitivnog naboja membrane. Prednosti procesa ultrafiltracije su mala pokretačka snaga, kao i mala potreba za prostorom zbog velike gustoće pakiranja. Proces ultrafiltracije pojačan polimerima (PSU) (slika 4-11) pokazao se kao vrlo dobra alternativa u postupku uklanjanja teških metala iz otpadnih voda. Ova metoda koristi u vodi topljive polimerne ligande, koji vežu ione teških metala i proces ultrafiltracije, u kojem dolazi do skupljanja makromolekula i na taj način do pročišćavanja otpadnih voda. Prednosti (PSU) metode u odnosu na metodu ionske izmjene su niski zahtjevi za energijom u procesu ultrafiltracije, kao i velika brzina kinetičke reakcije (Rether i Schuster, 2003).



Slika 4-11. Princip procesa ultrafiltracije pojačan polimerima (PSU) (Rether i Schuster, 2003).

Reverzna osmoza (RO) je proces odvajanja pri kojem tlak djeluje na kretanje otopine prema membrani. Membrana je polupropusna, što znači da omogućuje prolaz otapala, ali ne i teških metala. S obzirom na to da kod ovog procesa dolazi do kretanja otopine kroz polupropusnu membranu od niže prema višoj koncentraciji, proces se naziva reverzna osmoza. Proces reverzne osmoze primjenjuje se za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda i mnogih drugih molekula i iona, te bakterija. Membrana koja se upotrebljava u procesu reverzne osmoze mora imati odgovarajući učinak, visoku propusnost i odgovarajući vijek trajanja. Reverzna osmoza uključuje mehanizam difuzije, tako da efikasnost separacije ovisi o koncentraciji otopljene tvari, tlaku i protoku vode. Preduvjet za primjenu reverzne osmoze je da primjenjeni radni pritisak bude veći od osmotskog tlaka (Crittenden et al., 2008).

Reverzna osmoza, kao i ionska izmjena pripada tehnološkim procesima recikliranja metala u galvanotehnici, stoga ima primjenu u obradi galvanskih otpadnih voda (slika 4-12).

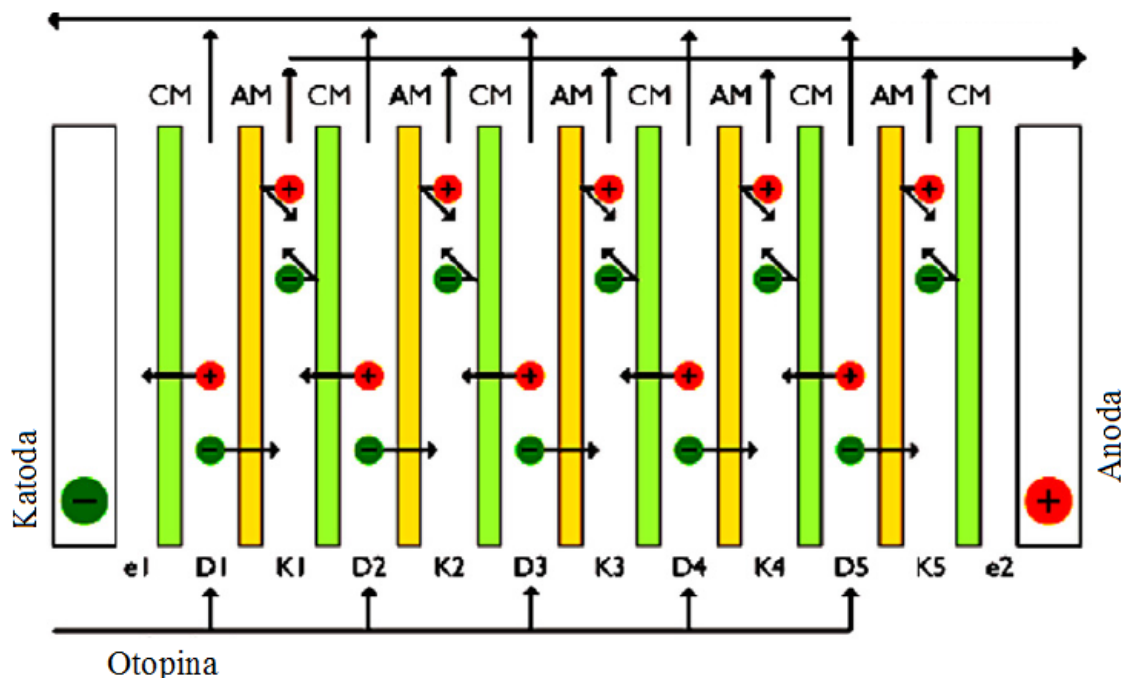


Slika 4-12. Shema obrade niklenih galvanskih otpadnih voda (Ukmar, 2009).

Povoljna vrijednost kupke (pH iznosi oko 4) razlog je primjene procesa reverzne osmoze za obradu niklenih galvanskih otpadnih voda. Nakon procesa reverzne osmoze, dolazi do povratka koncentrata koji sadrži Ni^{2+} ione u Ni - kupku. Također, dolazi i do povratka vode u Ni - kupku, zbog regulacije koncentracije (Ukmar, 2009). Prednosti postupka reverzne osmoze, kao i ionske izmjene su vraćanje metala u procesnu posudu, te izostanak stvaranja galvanskog mulja.

Elektrodijaliza je elektrokemijski proces membranskog odvajanja u kojem dolazi do prolaza iona kroz selektivne anionske i kationske membrane iz otopine manje koncentracije u otopinu veće koncentracije pod djelovanjem istosmjerne struje (slika 4-13). Djelovanje istosmjerne struje uzrokuje gibanje kationa prema katodi, odnosno prema negativno nabijenoj elektrodi, dok anioni putuju prema pozitivno nabijenoj elektrodi, tj. anodi. Kao posljedica toga u međuprostoru ostaje pročišćena voda (Seneviratne, 2007).

Glavna razlika između procesa elektrodijalizacije i procesa reverzne osmoze je izostanak primjene tlaka kod procesa elektrodijalizacije. Upotrebom membrana s većim kapacitetom ionske izmjene, postižu se bolje preformanse ćelije. Proces elektrodijalizacije se pokazao uspješnim pri obradi otpadnih voda onečišćenim teškim metalima. Elektrodijaliza se također primjenjuje i u tehnološkom postupku recikliranja metala u galvanotehnici. Glavni nedostaci ove metode su promjene membrana, te korozijski procesi (Mohammadi i Pironneau, 2004).



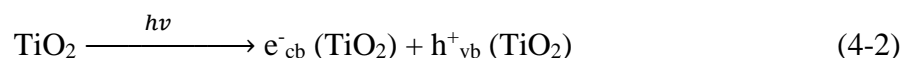
Slika 4-13. Shematski prikaz procesa elektrodijalizacije (Gunatilake, 2015).

4.4.3. Fotokataliza

U posljednje vrijeme, sve veći značaj u pročišćavanju otpadnih voda daje se procesu heterogene fotokatalize. Fotokataliza pripada skupini naprednih oksidacijskih procesa. Naziv heterogen odnosi se na katalizator koji je krute faze, za razliku od sustava u kojem se odvija reakcija. Fotokataliza je proces pri kojem dolazi do apsorpcije fotona na površini fotokatalizatora. Fotokatalizator predstavlja aktivnu tvar koja nakon apsorpcije kvanta svjetlosti, u pobuđenom stanju sudjeluje u kemijskim pretvorbama reaktanata, pri čemu nastaje reakcijski međuprodukt.

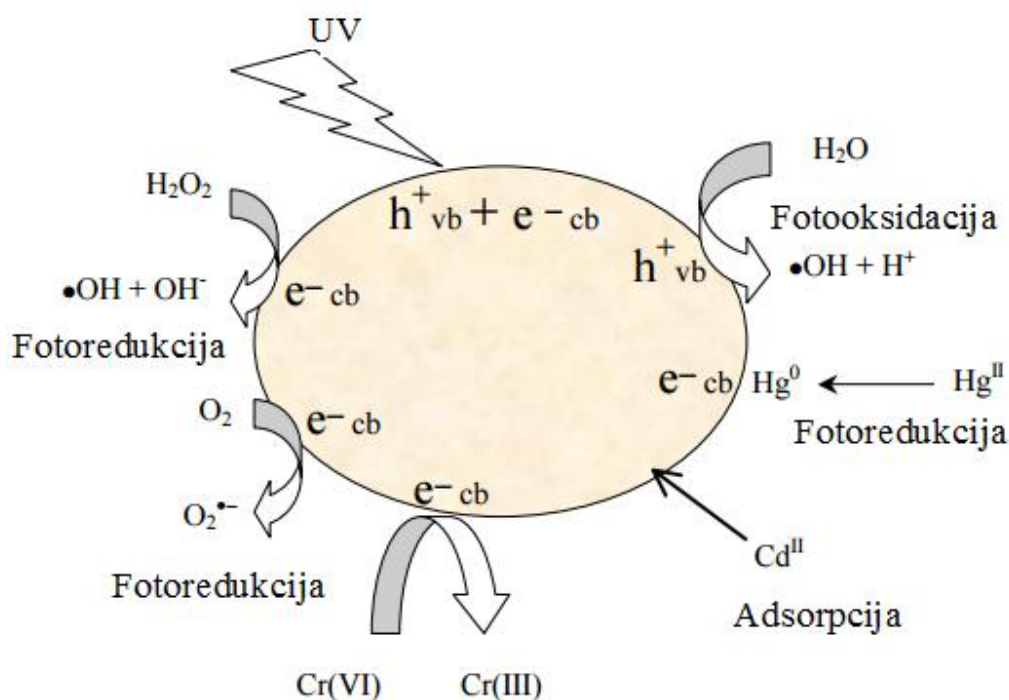
Fotokataliza se može definirati kao ubrzanje fotoreakcije u prisutnosti katalizatora. Reakcija heterogene fotokatalizacije odvija se u pet koraka: 1.) difuzija reaktanata na površini, 2.) adsorpcija reaktanata na površini, 3.) reakcije na površini, 4.) desorpcija produkata s površine i 5.) difuzija produkata s površine (Al-Rasheed, 2005). Proces fotokatalize odvija se pod uvjetom da dođe do apsorpcije fotona potrebne energije, koja omogućuje prelazak elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu, pri čemu nastaju parovi elektron – šupljina (e^-/h^+) (Herrmann, 1999). Stvaranjem međupovršine između poluvodičkog katalizatora u čvrstom stanju i kapljevite faze dolazi do procesa fotokatalize. Najbitniji čimbenici koji utječu na odvijanje procesa fotokatalize su: energija valentnih i vodljivih vrpca, odnosno njihova razlika, te redoks potencijal adsorbirane molekule.

Kao najčešći katalizator u reakcijama fotokatalizacije za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda koristi se titanijev dioksid (TiO_2) (slika 4-14). Reakcija fotokatalize preko poluvodiča (TiO_2), inicirana je apsorpcijom fotona, čija je energija jednaka ili veća od šupljina u vrpci poluvodiča (otprilike 3,2 eV), pri čemu nastaju parovi elektron-šupljina (e^-/h^+). Reakcija fotokatalize s titanijevim dioksidom (TiO_2), odvija se prema slijedećoj jednažbi:



Elektron i šupljina se mogu spojiti, oslobađajući pritom svjetlosnu energiju u obliku topline bez kemijskog efekta. Šupljina u valentnoj vrpci (vb) je snažan oksidans, dok je šupljina u vodljivoj vrpci snažan reducens (cb). Na vanjskoj površini, pobuđeni elektron i šupljina sudjeluju u redoks reakcijama, pri čemu nastaju voda, hidroksidni ion (OH^-), organski spojevi ili kisik. Oksidacija vode ili OH^- iona šupljinom, dovodi do nastanka snažnih hidroksilnih radikala. U procesu fotokatalizacije, TiO_2 prevodi toksične metale u njihove manje toksične ili netoksične oblike. Ukoliko su ioni teških metala prisutni u galvanskoj otpadnoj vodi, bit će reducirani elektronima generiranim u vodljivoj vrpci. Hidroksilni radikali brzo napadaju teške metale i druge onečišćivače, te se smatraju najbitnijim radikalima koji nastaju u procesu TiO_2 fotokatalizacije (Al-Rasheed, 2005).

Postoje dva načina na koji mogu nastati OH radikali. Reakcijom šupljina u valentnoj vrpici (h_{vb}^+) s adsorbiranom H_2O ili reakcijom s OH^- grupom s površine TiO_2 . Generalno gledajući molekule donori kao što je voda adsorbirat će se i reagirat sa šupljinom u valentnoj vrpici, dok će se molekule akceptori poput kisika također adsorbirat i reagirat elektronom iz vodljive vrpce (e_{cb}). Kisik igra veliku ulogu u procesu fotokatalize, jer može “zarobiti” elektrone iz vodljive vrpce, pri čemu nastaje ion superoksida ($O_2^{\bullet-}$). Procesi fotokatalizacije imaju svoju primjenu u uklanjanju teških metala iz otpadnih voda kao što su: živa, krom, olovo, kadmij, arsen, nikal i bakar. U procesu fotokatalize $Hg(II)$ reducira se u $Hg(0)$, dok se $Cr(VI)$ reducira u znatno manje mobilan i štetan $Cr(III)$ oblik. Fotokatalizacija se koristi i za povrat skupih metala iz industrijskih otpadnih voda, poput zlata, platine i srebra (Al-Rasheed, 2005). Glavni nedostatak procesa fotokatalizacije je uski apsorpcijski spektar valnih duljina za čisti TiO_2 , te veliki investicijski i operativni troškovi. Učinkovitost procesa moguće je povećati dopiranjem TiO_2 katalizatora različitim metalnim kationima s ciljem proširenja apsorpcijskog spektra valnih duljina, te kombinacijom različitih naprednih oksidacijskih procesa (Deegan et al., 2011).



Slika 4-14. Reakcije pri procesu fotokatalize titanijev dioksida (TiO_2), (Al-Rasheed, 2005).

4.4.4. Elektrokemijske metode obrada galvanskih otpadnih voda

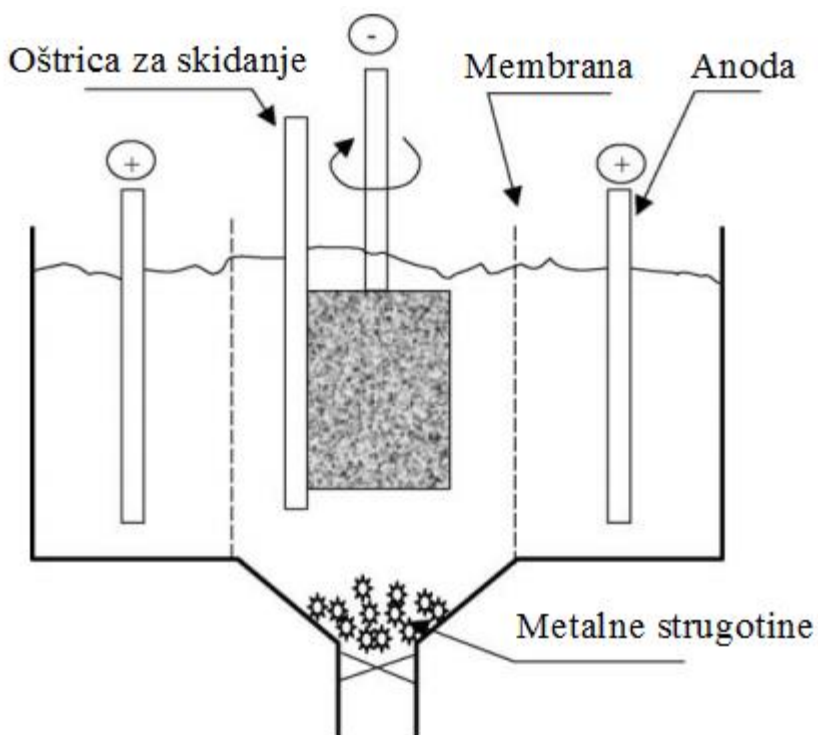
Elektrokemijske metode za obradu galvanskih otpadnih voda su:

- elektrodpozicija
- elektrokoagulacija (elektroflokulacija)
- elektroflotacija
- elektrooksidacija.

Primjenom elektrokemijskih metoda moguće je iz otpadnih voda ukloniti slijedeće opasne onečišćivače: teške metale, topive anorganske tvari (fosfor, sulfidi), suspendirane koloidne čestice, ulja i masti, bakterije i viruse, kompleksne organske tvari, te boju i tintu. Elektrokemijske metode obrada otpadnih voda mogu se primjeniti za veliki broj područja, kao što je: industrija reclkiranja otpadnog metala, galvanizacija, industrija prerade drva, industrija nafte i plina, pročišćavanje balastne vode, pročišćavanje vode iz rudnika i dr.

Za izvođenje procesa elektrodpozicije koristi se nekoliko tipova reaktora kao što su: elektrolitska ćelija, ćelija s pločama i okvirima, rotacijska ćelija i trodimenzionalni reaktori (sustav s fluidiziranim slojem i sustav s pakiranim slojem). Elektrolitska ćelija predstavlja najjednostavniji tip reaktora koji se koristi u procesu elektrodpozicije. Razlog tomu je njena jednostavna izvedba. Izvlačenja metala iz visoko koncentriranih otpadnih voda kao što su otpadne vode nastale procesom galvanizacije, predstavlja glavnu primjenu ovog tipa reaktora. Raspored elektroda može biti monopolaran ili bipolaran, dok se u elektrolitskoj ćeliji može nalaziti od 10 do 100 elektroda (Fleet, 1989). Rotirajuća ćelija (slika 4-15) sastoji se od statične anode i rotirajuće katode u obliku diska. Uski prolaz između elektroda omogućuje ulaz otpadne vode. Osim izvlačenja metala, rotacijska ćelija može se koristiti i za uklanjanje cijanida (Kammel i Guenduez, 1982). Primjenom trodimenzionalnih reaktora s fludiziranim slojem postiže se najveća specifična površina elektrode. Katoda u ovom tipu reaktora, izrađena je od provodljivih čestica u kontaktu s poroznom elektrodom. Problem kod ovog tipa reaktora predstavlja fluidizacija čestica vodom, koja za posljedicu ima neravnomjernu raspodjelu struje. Za uklanjanje ovog problema, koriste se inertne čestice koje dovode do povećanja brzine prijenosa mase (Backhurst et al., 1969). Elektrodpozicija je elektrokemijski proces kojim se

uklanjaju teški metali iz galvanskih otpadnih voda. Elektrodepozicija je postupak taloženja čvrstog materijala na elektrodnu površinu elektrolizom. Elektrokemijski princip elektrodepozicije je jednostavan i sastoji se u redukciji metalnih iona (Chen, 2003).



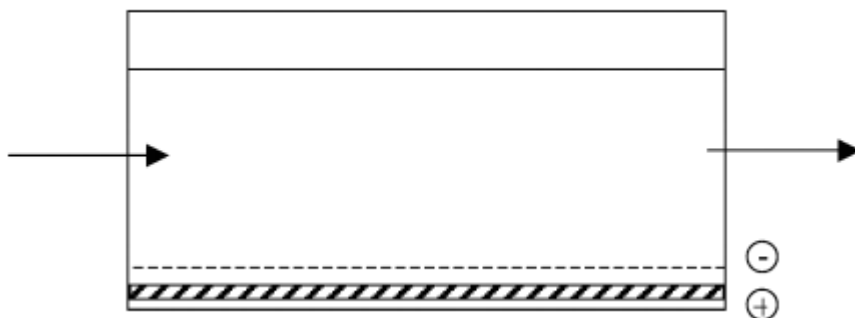
Slika 4-15. Čelija s rotirajućim cilindrom (Chen, 2003).

Anode u procesu elektrodepozicije mogu biti od čelika ili u obliku dimenzijski stabilnih anoda (DSA). Elektrokemijski procesi uključuju dva načina: prikupljanje metala i elektrodeponiranje metala. Nedostatak ove metode je što se iz otpadnih galvanskih voda ne mogu izdvojiti sve vrste metala iz tehnoloških i ekonomskih razloga (Fleet, 1989).

Elektrokemijski proces koji se zasniva na uklanjanju onečišćivača iz otpadnih voda pomoću mjehurića plina naziva se elektroflotacija. Proces elektrolize vode dovodi do nastanka potrebnih mjehurića plina. U procesu elektroflotacije, također se koriste elektrode koje su smještene na dnu posude koja je napunjena vodenom otopinom s onečišćujućim česticama.

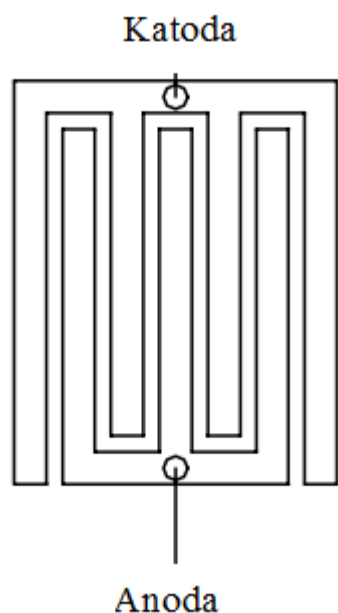
Tijekom procesa elektroflotacije, djelovanjem električnog polja na elektrode dolazi do razlaganje vode na vodik i kisik, pri čemu se nastali mjehurići plina sudaraju s onečišćujućim česticama. Kao rezultat tog sudara, dolazi do prijanjanja čestica na mjehuriće plina. Mjehurići plina zajedno s česticama putuju prema vrhu posude, gdje se čestice nakupljaju u obliku pjene, te se skidaju oštricom (Chen, 2003).

Efikasnost procesa elektroflotacije ovisi o mogućnosti uklanjanja onečišćivača, potrošnji energije i potrošnji kemikalija. Čimbenici koji utječu na proces elektroflotacije su: pH vrijednost otopine, vodljivost otopine, gustoća struje, materijal elektroda, raspored elektroda i hrapavost površine elektroda. Veličina mjehurića plina, bitno utječe na sposobnost uklanjanja onečišćivača. Potrošnja energije ovisi o izgledu ćelije, materijalu elektroda i radnim uvjetima. Na veličinu mjehurića plina utječe pH vrijednost i materijal elektroda. Pri pH vrijednosti od 7, mjehurići plina su najmanji (Fukui i Yuu, 1985). U procesu elektroflotacije primjenjuju se elektrolitske ćelije različitog dizajna. U konvecionalnoj ćeliji (slika 4-16) katoda od nehrđajućeg čelika nalazi se 10-50 mm iznad anode koja se nalazi na dnu. Ovakav raspored elektroda ne može osigurati brzu disperziju mjehurića kisika nastalih na anodi u struju otpadne vode, što za posljedicu ima smanjenje efikasnosti procesa. Također, mala provodljivost vode dovodi do velike potrošnje energije, zbog velikog razmaka između elektroda (Chen, 2003).



Slika 4-16. Konvencionalni tip ćelije u procesu elektroflotacije (Chen, 2003).

Mnogo veća djelotvornost postiže se u ćeliji s elektrodama u istoj ravnini (slika 4-17). Za razliku od konvencionalnog tipa ćelije, u ovom tipu ćelija elektrode su postavljene na maloj udaljenosti (do 2 mm). Rezultat toga je veća efikasnost samog procesa, zbog brže disperzije malih mjehurića (Chen, 2003).



Slika 4-17. Čelija s elektrodama u istoj ravnini (Chen, 2003).

Katode u procesu elektroflotacije obično su od nehrđajućeg čelika, dok anode mogu biti od grafita ili PbO_2 (nedostatak im je visok prenapon razvijanja kisika), TiO-RuO_2 dimenzijski stabilne anode, i IrO_x – bazirane dimenzijski stabilne anode.

Za razliku od klasičnog procesa koagulacije, gdje se potrebni koagulant dodaju, u procesu elektrokoagulacije dolazi do elektrolitičkog otapanja elektroda aluminija ili željeza, pri čemu se stvaraju koagulant na anodi. Također, istovremeno uz oslobađanje kationa (Fe^{2+} i Al^{3+}), oksidacijom vode nastaju kisik i H^+ ioni. Al^{3+} i Fe^{2+} ioni su učinkoviti koagulant. Hidralizirani ioni aluminija mogu formirati spojeve mrežaste strukture Al-O-Al-OH , koji mogu kemijski adsorbirati onečišćivače poput fluoridnog aniona. Na katodi dolazi do procesa redukcije pri čemu nastaju vodik i OH^- ioni. Vodik odnosi nakupine čestica, odnosno flokule na površinu vode. Elektrode u procesu elektrokoagulacije, mogu biti raspoređene u monopolarom ili bipolarom rasporedu. Čimbenici koji utječu na efikasnost procesa elektrokoagulacije su: gustoća struje (direktno utječe na količinu Al^{3+} i Fe^{2+} iona, koji nastaju na anodi), pH vrijednost, temperatura i vrsta elektroda (Shen et al., 2003). Do nastanka hidroksida željeza i aluminija, dolazi uslijed reakcije kationa i OH^- iona. Postupkom koagulacije/flokulacije pomoću

elektrokemijski stvorenih kationa željeza i aluminija, sutaloženjem s hidroksidima željeza i aluminija, te taloženjem odgovarajućih hidroksida metala provodi se uklanjanje suspendiranih i otopljenih nečistoća u vodi (Oreščanin i sur., 2011. a, b). Za razliku od kemijske koagulacije, kod procesa elektrokoagulacije ne dolazi do povećanja količine otopljenih čvrstih tvari, te elektrokoagulirane nakupine onečišćivača sadrže puno manje vode, te se bolje filtriraju. Procesom elektrokoagulacije u kombinaciji s željezovim i aluminijevim elektrodama postignuto je efikasno uklanjanje arsena iz otpadne vode. Do uklanjanja dolazi oksidacijom As(III) iona u As(V) pomoću ozona, postupkom koagulacije/flokulacije pomoću elektrokemijski generiranih kationa željeza i aluminija, te sutaloženjem s hidroksidima željeza i aluminija (Oreščanin, 2013).

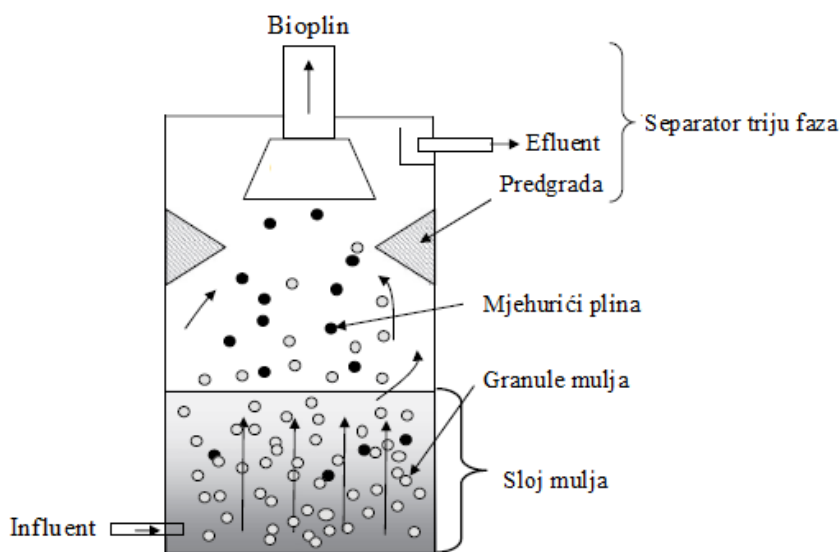
Tijekom procesa elektrooksidacije dolazi do razgradnje onečišćivača elektrokemijskim putem. Proces elektrooksidacije može biti direktan ili indirektan. Proces indirektne elektrooksidacije, može se koristiti za uklanjanje organskih onečišćivača iz otpadnih voda. U ovom procesu dolazi do oksidacije metalnih iona tzv. posrednika na anodi, iz nižeg, stabilnog valentnog stanja u više, nestabilnije valentno stanje. Ovakvi reaktivni metalni ioni reagiraju s organskim onečišćivačima, pri čemu dolazi do nastanka slobodnih radikala hidroksilne grupe koji razaraju organske onečišćivače. Kao tipični metalni ioni (posrednici) upotrebljavaju se: Ag^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} i Ni^{2+} . Proces indirektne elektrooksidacije obično se provodi u jako kiselom mediju. Kod procesa indirektne elektrooksidacije, postoji opasnost od sekundarnog onečišćenja teškim metalima (Farmer i Wang, 1992). Do elektrooksidacije onečišćivača može doći i direktno na anodi, generiranjem fizički adsorbiranog 'aktivnog kisika' (adsorbiranih hidroksilnih radikala $\cdot\text{OH}$) ili kemisorpcijom 'aktivnog kisika' (kisik u obliku $\text{M}_{\text{o}_{x+1}}$). Fizički adsorbiran 'aktivni kisik' uzrokuje potpuno sagorijevanje organskih spojeva, dok djelovanjem kemijski adsorbiranog 'aktivnog kisika' dolazi do nastanka selektivno oksidacijskih produkata. $\cdot\text{OH}$ radikali značajno su učinkovitiji pri uklanjanju organskih onečišćivača od kisika u obliku $\text{M}_{\text{o}_{x+1}}$. Za proces direktne elektrooksidacije nije potrebna velika količina kemikalija koja se dodaje u otpadne vode. Proces direktne elektrooksidacije karakterizira izostanak sekundarnog onečišćenja. Upravo su ovo glavne prednosti direktne elektrooksidacije u odnosu na ostale procese (Comninellis, 1994).

4.4.5. Biološke metode obrada galvanskih otpadnih voda

Biološko uklanjanje teških metala iz galvanskih otpadnih voda uključuje primjenu bioloških tehnika kojima se uklanjaju onečišćivači iz galvanskih otpadnih voda. U biološkim procesima uklanjanja teških metala važnu ulogu imaju mikroorganizmi, koji dovode do taloženja krutina u otopinama (Gunatilake, 2015). Biološki procesi obrada otpadnih voda mogu biti aerobni (koriste kisik kao elektron akceptor), anaerobni (koriste sulfate i fosfate kao elektron akceptore) i hibridni (kombinacija aerobnih i anaerobnih procesa). U aerobnim biološkim procesima dolazi do nastanka mulja i topline, dok u anaerobnim biološkim procesima dolazi do nastanka mulja i metana, koji se može koristiti u proizvodnji obnovljive energije (Seneviratne, 2007).

Aktivni mulj, prokapnici i lagune, najčešće su biološke metode za uklanjanje teških metala. Aktivni mulj predstavlja masu mikroorganizama koji se nalaze u spremniku, te čijim djelovanjem dolazi do razgradnje organske tvari u aerobnim uvjetima. Razgradnja organske tvari mikroorganizmima odvija se uz pomoć aeracije. Dio aktivnog mulja koji sadrži bakterije, konstantno se vraća u aeracijski bazen, kako bi se povećao stupanj raspada organskih onečišćivača. U postupku obrade galvanskih otpadnih voda aktivnim muljem, otpadna voda se uvodi u bazen, uz upuhivanje zraka, te istodobno miješanje sadržaja. Čimbenici koji utječu na efikasnost procesa aktivnim muljem su: pH vrijednost, temperatura, prisutnost toksičnih materijala i otopljeni kisik (Seneviratne, 2007). Prokapnici predstavljaju spremnike ispunjene čvrstim materijalima (često kamenom i plastikom). Na čvrstim materijalima nalazi se opna od mikroorganizama. Otpadna voda raspršuje se u zrak, pri čemu dolazi do curenja niz opnu od mikroorganizama, što za posljedicu ima adsorpciju organskih tvari na opni. Mikroorganizmi sudjeluju u razgradnji organskih tvari, čime dolazi do porasta broja mikroorganizama. Porastom broja mikroorganizama dolazi do otkidanja opne, i njenog odnošenja zajedno s pročišćenom vodom. Lagune predstavljaju zemljane spremnike u kojima se odvija razgradnja organske tvari. Sloj vode blizu površine je aeroban, dok je sloj na dnu lagune gdje se nalazi mulj anaeroban. Efikasnost uklanjanja onečišćivača u lagunama ovisi o temperaturnim promjenama, prisustvu alga, mikroorganizama i kisika. Lagune su spore, jeftine i relativno neučinkovite u procesu uklanjanja onečišćivača iz otpadnih voda. Lagune su prikladne samo za manja naselja (Gunatilake, 2015).

Biosorpcija je metoda koja se koristi za uklanjanje teških metala iz otpadnih voda. U posljednje vrijeme, istraživanja za uklanjanje teških metala iz industrijskih otpadnih voda, usmjerena su na primjenu poljoprivrednih nusproizvoda kao adsorbenta u procesu biosorpcije. Ljuske lješnjaka i kokosa mogu se koristiti kao adsorbenti za uklanjanje teških metala, nakon njihove kemijske modifikacije ili pretvorbom u aktivni ugljen (zagrijavanjem). Istraživanja su pokazala da se najveći postotak uklonjenih teških metala odvija kod adsorbenata koji sadrže celulozu, lignin, ugljikohidrate i silicij (Tang et al., 2007). Anaerobni biološki procesi najviše se koriste za obradu otpadnih voda koje sadrže visoke koncentracije biološki razgradivih tvari. U anaerobnom biološkom procesu koristi se veliki broj bakterija, koje u odsutnosti kisika pretvaraju organske onečišćivače u metan i ugljikov dioksid. Najčešće korišten postupak anaerobnog procesa je UASB postupak. U UASB reaktoru, odnosno reaktoru s lebdećim muljem otpadna voda ulazi u vertikalni spremnik, koji se nalazi na dnu. Nakon toga otpadna voda s onečišćivačima prolazi kroz sloj anaerobnog mulja koji se sastoji od mikroorganizama, pri čemu dolazi do reakcije između mikroorganizama i onečišćivača iz otpadnih voda. Mikroorganizmi tvore granule promjera 0,5-2 mm. Granule posjeduju veliku brzinu sedimentacije, te zbog toga ne mogu biti odnešene iz reaktora strujom vode. Plin koji nastaje sastoji se od metana (60-70 %), dok ostatak čini ugljikov dioksid i vrlo male količine dušika i vodika. Na vrhu reaktora nalazi se separator, koji razdvaja vodu od mulja i plina (Seneviratne, 2007).



Slika 4-18. UASB Reaktor (Seneviratne, 2007).

5. VODNA LEGISLATIVA ZA GALVANSKE OTPADNE VODE

5.1. Zaštita okoliša

Pod novim Zakonom o zaštiti okoliša (NN 78/15) podrazumijeva se cjelovito očuvanje kakvoće okoliša, očuvanje bioraznolikosti i krajobrazne raznolikosti, te georaznolikosti, racionalno korištenje prirodnih dobara i energije na najpovoljniji način za okoliš, kao osnovni uvjeti zdravog života i temelja održivog razvitka. Za ostvarivanje uvjeta za održivi razvoj, potrebno je ispuniti neke od slijedećih ciljeva: zaštita života i zdravlja ljudi, zaštita i poboljšanje kakvoće pojedinih sastavnica okoliša, sprječavanje velikih nesreća koje uključuju opasne tvari, racionalno korištenje energije i poticanje uporabe obnovljivih izvora energije, uklanjanje posljedica onečišćenja okoliša, unaprjeđenje stanja okoliša i osiguravanje zdravog okoliša i dr.

Na temelju Zakona o zaštiti okoliša donesena je Uredba o postupku utvrđivanja objedinjenih uvjeta zaštite okoliša (NN 114/08). Uredbom su također propisane odredbe Direktive o integriranom sprječavanju onečišćenja i kontroli, IPPC direktiva (2008/1/EC). Uredbom su utvrđene djelatnosti koje mogu prouzročiti emisije kojima se onečišćuje tlo, zrak, vode i more. Postrojenja za površinsku obradu metala i plastičnih materijala u kojima se primjenjuje elektrolitski ili kemijski proces, s kadama za obradu volumena preko 30 m³, potrebna su ishoditi rješenja o objedinjenim uvjetima zaštite okoliša. Temeljem Zakona o zaštiti okoliša, također je donesena Uredba o sprječavanju velikih nesreća koje uključuju opasne tvari (NN 114/08).

Ovom Uredbom također su prenesene i odredbe Direktive 96/82/EZ, Seveso II. Cilj Seveso II direktive je sprječavanje nastanka velikih industrijskih nesreća, koje uključuju opasne tvari. Seveso II direktiva je direktiva Europske unije, koja se primjenjuje na industrijske pogone, u kojima su prisutne opasne tvari u koncentracijama koje su jednake ili veće od onih propisanih direktivom. Direktivom je također propisano što svaka država koja je članica EU, mora poduzeti kako bi se spriječio nastanak velikih industrijskih nesreća, te na taj način spriječio i ograničio utjecaj opasnih tvari po ekosustav.

5.2. **Zaštita voda**

Novim Zakonom o zaštiti voda (NN 130/11) uređuje se pravni status voda, vodnog dobra i vodnih građevina, upravljanje kakvoćom i količinom voda, zaštita od štetnog djelovanja voda, djelatnosti javne vodoopskrbe i javne odvodnje i posebne djelatnosti za upravljanje vodama. Zaštita voda od onečišćenja provodi se radi: očuvanja života i zdravlja ljudi, zaštite vodnih ekosustava i drugih o vodi ovisnih ekosustava, zaštite prirode, smanjenja onečišćenja i sprječavanja daljnjeg pogoršanja stanja voda, zaštite i unapređenja stanja površinskih voda i podzemnih voda i omogućavanja neškodljivog i nesmetanog korištenja voda za različite namjene.

U svrhu pročišćavanja otpadnih voda donesene su mnogobrojne direktive. Direktiva 91/271/EEC o pročišćavanju komunalnih otpadnih voda, odnosi se na smanjenje onečišćenja površinskih voda, estuarija i priobalnog mora uzrokovano ispuštanjem otpadnih voda iz komunalnog sustava javne odvodnje, prehrambene industrije i oborinskih voda. Ovisno o osjetljivosti prijemnika, ovom direktivom određeni su standard i mehanizmi pročišćavanja. Ekološki prihvatljiv način odlaganja mulja iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda, također je predmet ove direktive.

Pravilnikom o graničnim vrijednostima opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama (NN 95/05) (tablica 5-1) prenesene su odredbe direktive 91/271/EEC. Postupci prikupljanja, odvodnje, pročišćavanja i ispuštanja voda iz sustava javne odvodnje, te pročišćavanja i ispuštanja tehnoloških otpadnih voda iz pojedinih industrija su definirani Pravilnikom. Pravilnikom su također propisane dozvoljene koncentracije opasnih i drugih tvari za: tehnološke otpadne vode prije njihova ispuštanja u sustav javne odvodnje otpadnih voda ili površinske vode, otpadne vode sustava javne odvodnje (komunalne otpadne vode), koje se nakon pročišćavanja ispuštaju u površinske vode. Vodopravnom dozvolom za ispuštanje otpadnih voda određeno je kako se ispitivanje tehnoloških otpadnih voda prije njihova ispuštanja u sustav javne odvodnje obavlja iz trenutačnog uzorka.

Smanjenje izravnih ili neizravnih ispuštanja opasnih tvari u vode, određeno je Direktivom 2006/11/EC o onečišćenju uzrokovanom različitim opasnim tvarima. Uspostava standarda kakvoće voda i graničnih vrijednosti emisija za opasne tvari, određena je zahtjevima ove Direktive.

Tablica 5-1. Granične vrijednosti teških metala koji se mogu ispuštati u vodotoke (Izvadak iz “Pravilnika o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama” NN 95/05).

Parametar	Površinske vode	Sustav javne odvodnje
ph	6,5-9,0	6,5-9,5
Cr uk. [mg/L]	0,5	0,5
Cr ⁶⁺ [mg/L]	0,1	0,1
Ni [mg/L]	0,5	0,5
Cu [mg/L]	0,5	0,5
Zn [mg/L]	2,0	2,0
Pb [mg/L]	0,5	0,5
Fe [mg/L]	2,0	-
Ag [mg/L]	0,1	0,1
Cd [mg/L]	0,1	0,1
Al [mg/L]	3,0	-

Direktiva 2008/105/EC o okolišnim standardima u području vodne politike, odnosi se na okolišne standarde za važne tvari i ostale onečišćujuće tvari. Cilj ove direktive je postizanje dobrog kemijskog stanja voda. Tijekom procesa oblikovanja metala, pripreme i obrade površine iz ulaznih osnovnih materijala i primjenjenih procesa, dolazi do nastanka opasnih tvari koje emisijom odlaze u zrak, vodu i tlo (tablica 5-2).

Tablica 5-2. Ulaz materijala i emisije opasnih tvari tijekom procesa galvanizacije i ostalih procesa prevlačenja metala (Rajhenbach, 2009).

Proces	Ulaz materijala	Emisija u vode
Oblikovanje metala		
Rezanje i oblikovanje metala.	Ulje za rezanje, kiseline, teški metali, alkalije, otapala.	Otpadno ulje, kiseline (kloridna, dušična), otapala.
Priprema površine		
Otapala za odmašćivanje, emulzije.	Otapala, kiseli dodaci za emulgiranje i alkalije.	Otapala, alkalni i kiseli otpad.
Obrada površine		
Anodizacija.	Kiseline.	Kiseli otpad.
Kemijska konverzijska obrada.	Metal i kiseline.	Metalne soli, kiseline i otpad od osnovnog materijala.
Galvaniziranje.	Kisele otopine, otopine metala i cijanida.	Cijanidni i metalni otpad.
Bojanje.	Otapala i boje.	Otpad od otapala.
Ostale metode obrade.	Metal i kiseline.	Kiseli i metalni otpad.

5.3. Ispuštanje galvanskih otpadnih voda

Ispuštanje voda predstavlja posljednji postupak u sustavu obrade otpadnih voda. Postupak ispuštanja pročišćenih otpadnih voda, zahtijeva prethodnu analizu utjecaja na okoliš, kao i konstantnu kontrolu utjecaja na okolne vodne sustave. Iz tog razloga veoma je važno da kakvoća pročišćene otpadne vode bude jednaka ili bolja od kakvoće vode prijamnika u koji se ispušta. Prijamnici u koje se može ispustiti pročišćena otpadna voda mogu biti: tekućice (rijeke i potoci), stajaćice (jezera i rezervoari), te obalno more. Za održavanje željene kvalitete pročišćenih otpadnih voda i zaštitu ekoloških sustava, koriste se standardi za zaštitu ekosustava. S obzirom na to da uvjeti ispuštanja pročišćenih otpadnih voda ovise o svojstvima otpadnih voda i svojstvima prijamnika, standardi za zaštitu ekosustava mogu biti slijedeći:

- Standardi prijemnika – reguliraju željeno stanje voda
- Standardi ispuštene vode – određuju granične vrijednosti emisija u otpadnim vodama.

Stroža kontrola ispuštenih otpadnih tvari određena je standardima za efluent. Logična posljedica strožih kontrola ispuštanja opasnih tvari su veći troškovi obrade, odnosno pročišćavanja otpadnih voda. Ova dva standarda za svrhu imaju zaštitu prijemnika, pri čemu s vremenom propisi vezani za standard ispuštene vode postaju sve stroži, s ciljem zaštite prijemnika.

Radi postizanja ciljeva zaštite voda i vodnog okoliša, Zakonom o vodama (NN 130/11) utvrđena su dva vrlo važna propisa: Uredba o standardu kakvoće voda (NN 89/10), te Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 87/10). Postizanje najmanje dobrog stanja voda, osnovni je cilj zaštite vodnog okoliša, a koji je propisan Uredbom o standardu kakvoće voda. Kriteriji i uvjeti prikupljanja, pročišćavanje i ispuštanje komunalnih otpadnih voda, granične vrijednosti emisija u tehnološki otpadnim vodama, zbrinjavanje otpadnog mulja, te ispitivanje otpadnih voda propisani su Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda.

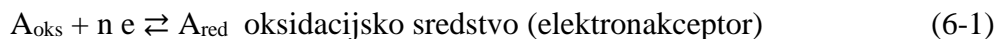
6. KVALITATIVNA I KVANTITATIVNA KEMIJSKA ANALIZA

Kemijskom analizom utvrđuje se kemijski sastav tvari. Kemijska analiza može biti kvalitativna i kvantitativna. Za određivanje elemenata, spojeva ili iona koje sadrži uzorak koristi se kvalitativna kemijska analiza, međutim ovom analizom nije moguće utvrditi apsolutnu količinu u uzorku. Kvalitativnom analizom mogu se utvrditi anorganski spojevi, pri čemu se koristi sustav skupina u kojima su ioni razvrstani sukladno njihovim karakterističnim reakcijama u vodi. Izvođenjem reakcija dolazi do stvaranja ili otapanja taloga, obojenja otopine i razvijanja plina. S obzirom na to da je za određene ione karakterističan mali broj reakcija, nužno je provesti veći broj reakcija kojima se potvrđuje prisutnost određenog iona. Najčešće korištene metode kvantitativne analize su volumetrija i gravimetrija. Za razliku od kvalitativne kemijske analize, kvantitativnom kemijskom analizom određuje se ukupna količina tvari u uzorku. Volumetrija je metoda koja se zasniva mjerenju volumena utrošenog reagensa poznate koncentracije, te se na temelju izmjerenog volumena određuje količina analita, odnosno tvari u uzorku. Volumetrija se izvodi titracijom, pri čemu se prate svojstva sustava uz dodavanje tvari koja reagira s uzorkom. Najčešće se koristi indikator koji promjenom boje ukazuje na završetak reakcije. Gravimetrija je metoda kemijske kvantitativne analize koja se temelji na mjerenju mase tvari istaložene u reakciji. Volumetrijske analize češće se koriste zbog svoje jednostavnosti i brzine, iako su gravimetrijske analize preciznije. Izbor odgovarajuće metode ovisi o vrsti i količini uzorka, analitu (tvari koja se određuje u uzorku), traženim podacima i raspoložnim reagensima, aparaturama i instrumentima.

6.1. Određivanje kationa i aniona

6.1.1. Određivanje željeza

Određivanje željeza temelji se na reakcijama redoks – titracije. Reakcija koja služi za određivanje je reakcija između dva redoks sistema. Jedan sistem nalazi se u standardnoj otopini, dok se drugi nalazi u otopini uzorka. U reakciji, jedan sistem djeluje oksidacijski, dok drugi sistem djeluje redukcijski:



Jednadžba redoks procesa je slijedeća:



Uvjet koji mora biti ispunjen da bi reakcija između dva redoks sistema bila kvantitativna je dovoljno velika razlika između njihovih redoks potencijala. Standardne otopine koje se koriste u redoks titraciji su slijedeće: otopina KMnO_4 , otopina Ce(IV) soli, otopina KBrO_3 , otopina joda (KI_3) i otopina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dok se kao indikatori koriste redoks indikatori, škrob, metil – oranž i obojena standardna otopina (KMnO_4). Za određivanje željeza koristi se metoda permanganometrije (manganometrije), koja pripada oksidometrijskim metodama. Titranjem standardnim otopinama određuju se tvari koje imaju reduksijska svojstva. Kao standardna otopina za određivanje željeza koristi se otopina kalij – permanganata koncentracije $c=0,1000 \text{ mol/L}$. Kalij – permanganat je snažno oksidacijsko sredstvo. U kiselj otopini, u prisutnosti reduksijskog sredstva, reducira se u Mn^{2+} ion. Određivanje željeza temelji se na reakciji oksidacije Fe(II) u Fe(III) ion pomoću standardne otopine KMnO_4 (Šoljić, 1987):



6.1.2. Određivanje bakra

Za određivanje bakra koristi se metoda jodometrije. Jodometrija pripada reduktometrijskim metodama, kojima je cilj odrediti tvari koje imaju oksidacijska svojstva titranjem standardnim otopinama reducensa. Kao reagens koristi se standardna otopina $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Određivanje bakra bazira se na reakciji jodid iona i iona bakra, pri čemu bakar kao oksidacijsko sredstvo oksidira jodid ion u jod. Izlučeni jod ekvivalentan je količini Cu^{2+} , te se on titrira standardnom otopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ uz indikator škrob (Šoljić, 1987). Metoda se bazira na slijedećim reakcijama:



Određivanje bakra temelji se na slijedećim reakcijama:



6.1.3. Određivanje sulfata

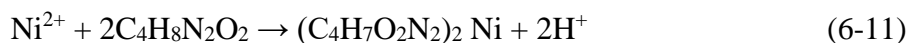
Sulfati se određuju gravimetrijskom metodom taloženja s barijevim ionom u obliku barijevog sulfata. Reakcija koja se odvija je slijedeća:



Za određivanje sadržaja sulfata kao reagens koristi se otopina $BaCl_2$. Tijekom procesa taloženja, dodatkom suviška reagensa, može doći do smanjenja topljivosti barij – sulfata. Do smanjenja topljivosti dolazi zbog efekta zajedničkog iona. Gravimetrijska metoda taloženja pogodna je za određivanje svih spojeva koji sadrže sumpor. Pri tome je važno da se sumpor u tim spojevima može prevesti u topljive sulfate odgovarajućom oksidacijom (Šoljić, 1987).

6.1.4. Određivanje nikla

Određivanje nikla provodi se gravimetrijskom metodom. Kation nikla, kao i ostale katione IV. skupine karakterizira taloženje u obliku teško topljivih sulfida. Za određivanje kationa nikla ovom metodom koristi se otopina $(NH_4)_2S$. Reagens $(NH_4)_2S$ koristi se zbog postizanja veće koncentracije sulfidnog iona, čime je zadovoljena konstanta produkta topljivosti sulfida četvrte skupine (Generalić i Krka, 2006). Dodatkom dimetilglioksima dolazi do stvaranja helatnog kompleksa Ni(II). Kao rezultat reakcije nastaje crveni talog ili obojenje od Ni – kompleksa:



6.1.5. Određivanje kroma

Kation kroma pripada III. skupini kationa. Katione III. skupine karakterizira taloženje u obliku teško topljivih hidroksida. Kao taložni reagens za određivanje kationa kroma koristi se vodena otopina amonijaka. Spojevi kroma u kojima je krom prisutan u anionskom obliku su kromat – ion i dikromat – ion. Kromat – ion prelazi u dikromat – ion u kiselj otopeni prema slijedećoj reakciji:

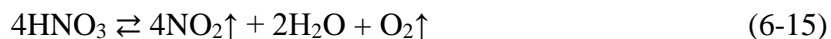
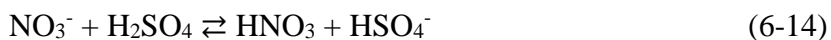


Do otapanja kroma dolazi u razrijeđenim kiselinama, dok u koncentriranoj dušičnoj i sumpornoj ne dolazi do njegovog otapanja zbog pasiviranja površine. Ioni kroma mogu biti slijedeći: Cr^{2+} (modar), Cr^{3+} (zelen), $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ (zelen), CrO_4^{2-} (žut) i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (narančast). Reakcijom kromovog(III) iona s hidroksidnim ionom, dolazi do taloženja zelenkastosivog kromovog hidroksida $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Eškinja i Šoljić, 1992):



6.1.6. Određivanje nitrata

Reakcijom nitrat – iona s koncentriranom sumpornom kiselinom dolazi do njegove razgradnje na NO_2 i O_2 :



Redukcijska sredstva reduciraju nitrat – ion u lužnatoj otopeni u NH_3 :



7. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio diplomskog rada odrađen je u kemijskom laboratoriju Rudarsko – geološko – naftnog fakulteta u Zagrebu. Kao uzorak ispitana je nepročišćena otpadna voda nastala pri proizvodnji čelika. Nepročišćena otpadna voda ispitana je kolorimetrijskom kvantitativnom metodom. Ovom metodom u nepročišćenoj otpadnoj vodi ispitano je prisustvo kationa nikla, željeza i bakra, te aniona nitrata, kroma i sulfata. Ova metoda često se primjenjuje za terenska ispitivanja otpadnih voda zbog svoje jednostavnosti i brzine. Za kolorimetrijsko ispitivanje navedenih kationa i aniona korištene su MQuant™ testne trakice.

Pri određivanju nikla, trakica sa reagensom za određivanje nikla bila je uronjena u uzorak na vremenski period od jedne sekunde. Nakon toga trakica se izvadila i nakon trideset sekundi uspoređena je boja na testnoj trakici s predloženim bojama za određene vrijednosti koncentracija nikla. Na slici (7-1) prikazana je usporedba boje na testnoj trakici i predloženih boja za određene koncentracije nikla. Za određivanje nikla, važno je bilo da uzorak ima pH vrijednost unutar raspona 2-7, što je bilo i potvrđeno univerzalnim indikatorskim papirom.



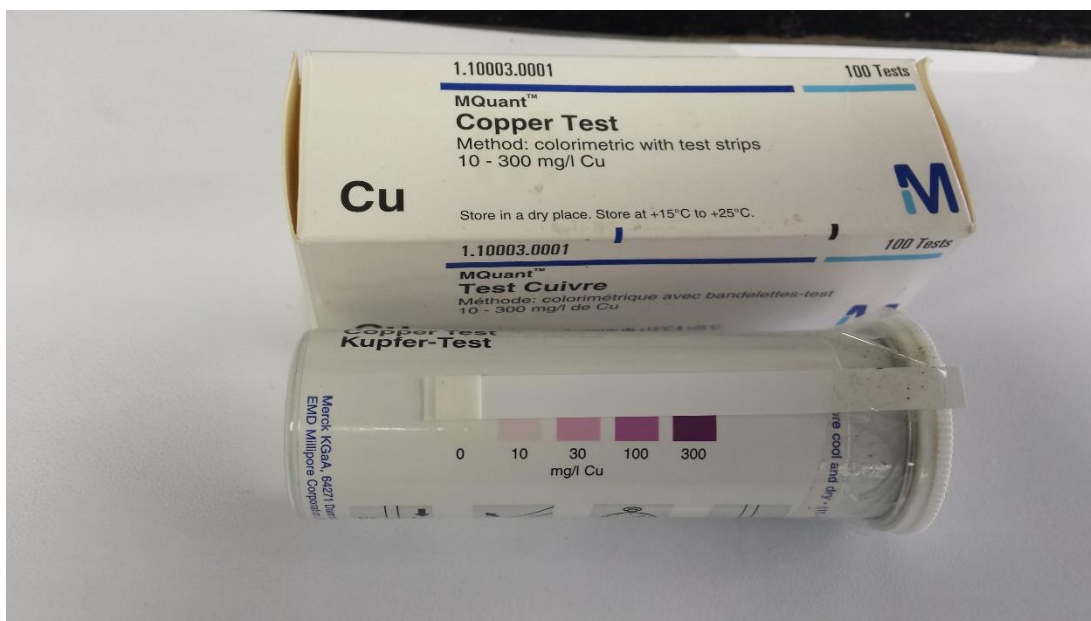
Slika 7-1. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja nikla.

Sa slike (7-1) jasno je vidljivo kako koncentracija nikla u uzorku, odnosno nepročišćenoj otpadnoj vodi iznosi 0 mg/L. Za svaku slijedeću kolorimetrijsku analizu korišten je novi uzorak otpadne vode. Za kolorimetrijsko određivanje željeza, uzorak je morao imati pH vrijednost unutar raspona 1-7, što je bilo i potvrđeno univerzalnim indikatorskim papirom. Postupak određivanja željeza veoma je sličan postupku određivanja nikla. Nakon što je trakica uronjena u uzorak na vremenski period od jedne sekunde, bilo je potrebno pričekati deset sekundi, te nakon toga usporediti boju na testnoj trakici s predloženim bojama za određene koncentracije željeza.



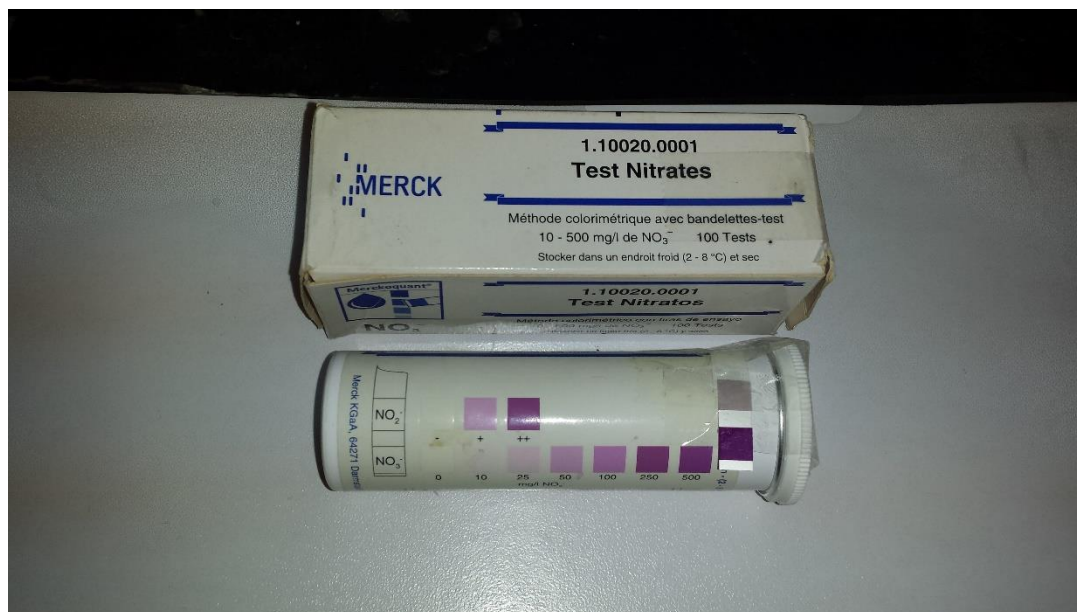
Slika 7-2. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja željeza.

Slika (7-2) prikazuje rezultate dobivene kolorimetrijskom analizom otpadne vode. Kao i u slučaju nikla, kolorimetrijskom analizom nije utvrđeno postojanje željeza u uzorku. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja bakra prikazana je na slici (7-3). Za određivanje bakra, trakica s reagensom za bakar uronjena je u uzorak na vremenski period od jedne sekunde. Kao i u slučaju nikla, nakon trideset sekundi boja na testnoj trakici uspoređena je s predloženim bojama za određene koncentracije bakra. Prije kolorimetrijske kvantitativne metode dokazivanja bakra, nužno je bilo utvrditi pH vrijednost uzorka. Slika (7-3) pokazuje da kolorimetrijskom kvantitativnom metodom nije utvrđeno postojanje bakra u nepročišćenoj otpadnoj vodi.



Slika 7-3. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja bakra.

Na slici (7-4) prikazan je rezultat kolorimetrijske kvantitativne metode dokazivanja nitrata. Prije kolorimetrijskog određivanja nitrata, uzorku je određena pH vrijednost pomoću univerzalnog indikatorskog papira. Nakon toga testna trakica s reagensom za nitrate i nitrite uronjena je u uzorak na vremenski period od jedne sekunde.



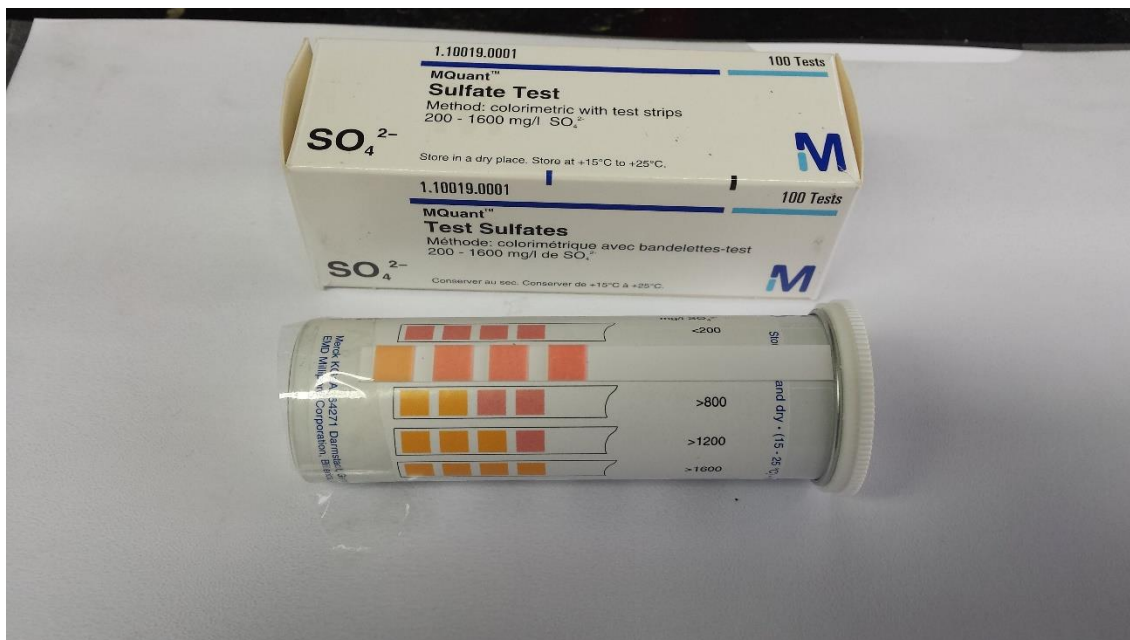
Slika 7-4. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja nitrata.

Nakon perioda od jedne minute, boje na testnoj traci uspoređene su s bojama predloženim za određene vrijednosti nitrata. Kolorimetrijskom kvantitativnom metodom utvrđeno je kako koncentracija nitrata u uzorku iznosi 500 mg/L. U uzorku je također utvrđeno prisustvo nitrita. Za kolorimetrijsko određivanje kroma uzorak je morao imati pH vrijednost manju od jedan. Iz tog razloga se u uzorak od 5 mL, dodala jedna kap reagensa CrO_4^- . Nakon što je utvrđeno da je pH vrijednost uzorka manja od jedan, testna trakica s reagensom za krom uronjena je u uzorak na period od jedne sekunde. Nakon petnaest sekundi boja na testnoj trakici uspoređena je s predloženim bojama za određene koncentracije kroma. Slika (7-5) prikazuje rezultat kolorimetrijske kvantitativne metode dokazivanja kroma. Metodom je utvrđeno kako koncentracija kroma u uzorku iznosi 0 mg/L.



Slika 7-5. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja kroma.

Posljednje ispitivanje provedeno je s obzirom na prisustvo sulfata u onečišćenoj otpadnoj vodi. Slika (7-6) prikazuje kolorimetrijsku kvantitativnu metodu dokazivanja sulfata. Testna trakica s reagensom za sulfat uronjena je u uzorak na period od jedne sekunde. Nakon dvije minute, boja na trakici uspoređena je s predloženim bojama za određene koncentracije sulfata i utvrđeno je kako koncentracija sulfata u uzorku iznosi više od 400 mg/L.



Slika 7-6. Kolorimetrijska kvantitativna metoda dokazivanja sulfata.

8. ZAKLJUČAK

U radu su razmatrani štetni učinci teških metala iz galvanskih otpadnih voda, kao i metode za njihovo uklanjanje. Otpadne vode koje nastaju tijekom procesa galvanizacije predstavljaju opasnost po ekosustav, te se zbog toga moraju podvrgnuti postupcima pročišćavanja, odnosno obrada. Najveću opasnost po ekosustav, a time i na čovjeka, predstavljaju teški metali koji se koriste prilikom procesa prevlačenja predmeta. Iz tog razloga u RH donesen je “Pravilnik o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama” (NN 95/05), kojim su određene maksimalne koncentracije teških metala u površinskim vodama, te sustavu javne odvodnje. Pojava teških metala u koncentracijama koje su iznad onih propisanih Pravilnikom, može dovesti do ozbiljnih posljedica po ljudsko zdravlje, zbog velike toksičnosti teških metala. U postupku pročišćavanja galvanskih otpadnih voda koriste se mnogobrojne metode za uklanjanje teških metala. Kemijske metode obrada galvanskih otpadnih voda smatraju se jednim od najučinkovitijih metoda uklanjanja teških metala, iako njihovi nedostaci kao što je nastajanje galvanskog mulja, te veliki trošak kemikalija, umanjuju njihovu uporabu. Ukoliko bi se pronašao način za smanjenje troškova vezanih uz uporabu kemikalija, ove metode bi se smatrale vrlo poželjnima u postupku uklanjanja teških metala. Istraživanja usmjerena prema biološkim metodama veoma su važna. Biološke metode pokazale su se veoma uspješnima u uklanjanju teških metala, te ih za razliku od kemijskih metoda karakteriziraju niski troškovi. Biološke metode također su ekološki prihvatljive, međutim njihov nedostatak je potreba za velikim prostorom, kao i pravilno održavanje. Metoda adsorpcije koja uključuje primjenu novih adsorbenata i metode membranskog odvajanja predstavljaju metode koje se najčešće koriste pri uklanjanju teških metala. Metoda fotokatalize je obećavajuća metoda za čisto i efikasno uklanjanje teških metala. Pri izboru najoptimalnije metode, u obzir treba uzeti parametre kao što su: pH vrijednost, početna koncentracija metala, učinak na okoliš i ekonomske parametre (početna ulaganja i operativne troškove). Svi navedeni parametri trebali bi se uzeti u obzir pri izboru najučinkovitije i najjeftinije metode, kako bi se na kraju zaštitio okoliš. U ovom radu prikazan je eksperimentalni dio proveden s uzorkom onečišćene otpadne vode. Ispitivanje uzorka provedeno je kolorimetrijskom kvantitativnom metodom. Koncentracija sulfata u uzorku iznosila je više od 400 mg/L, dok je koncentracija nitrata iznosila 500 mg/L. S obzirom na to da koncentracija sulfata propisana “Pravilnikom o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i

drugih tvari u otpadnim vodama” (NN 95/05) iznosi 250 mg/L, a koncentracija nitrata 2,0 mg/L, uzorak je nužno obraditi određenim metodama pročišćavanja, ovisno o vrsti onečišćivača. Koncentracije ostalih anorganskih onečišćivača, koje su određene kolorimetrijskom kvantitativnom metodom zadovoljavaju vrijednosti propisane “Pravilnikom o graničnim vrijednostima pokazatelja opasnih i drugih tvari u otpadnim vodama” (NN 95/05).

9. LITERATURA

ABU – EISHAH, S. I., 2008. Removal of Zn, Cd and Pb ions from water by Sarooj clay. Appl. Clay Sci., 42 (1-2), str. 201-205.

AKLIL, A., MOUFLIHB, M., SEBTI, S., 2004. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. J. Hazard. Mater., A112, str. 183-190.

RADWAN, A. AL – RASHEED., 2005. Water treatment by heterogeneous photocatalysis. An overview.

AYRES, M. D., DAVIS, P. A., GIETKA, M. P., 1994. Removing Heavy Metals from Wastewater. University of Maryland.

BABEL, S., KURNIAWAN, T. A., 2003. Low – cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water. A review. J. Hazard. Mater., B97, str. 219-243.

BACKHURST, J. R., COULSON, J. M., GOODRIDGE, F., PLIMLEY, R. E., FLEISCHMANN, M., 1969. A Preliminary investigation of fluidised bed electrodes. J. Electrochem. Soc. 116, str 1600-1607.

BAKOTIĆ, I., 2010. Elektrokemijsko pocinčavanje ugljičnog čelika. Diplomski rad. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje.

BARAKAT, M. A., 2005. Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO_2 – solution interface. J. Colloid Interface Sci., 291, str. 345-352.

BARAKAT, M. A., 2008a. Adsorption of heavy metals from aqueous solutions on synthetic zeolite. Res. J. Environ. Sci., 2 (1), str. 13-22.

BARAKAT, M. A., SAHINER, N., 2008. Cationic hydrogels for toxic arsenate removal from aqueous environment. *J. Environ. Manage.*, 88, str. 955-961.

BARAKAT, M. A., 2010. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*.

BOSE, P., BOSE, M. A., KUMAR, S., 2002. Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide. *Adv. Environ. Res.*, 7, str. 179-195.

CADOTTE, J., FORESTER, R., KIM, M., PETERSEN, R., STOCKER, T., 1988. Nanofiltration membranes broaden the use of membrane separation technology. *Desalination*. 70, str 77-88.

CHEN, G., 2003. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*., 38 (2004), str. 11-41.

COMNINELLIS, CH., 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta*. 39, str 1857-1862.

CRINI, G., 2005. Recent developments in polysaccharide – based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Prog. Polym. Sci.*, 30, str. 38-70.

CRITTENDEN, C, J., LI, K., MINAKATA, D., WESTERHOFF, P., JEONG, H., 2008. *Understanding and Improving Process Performance of Advanced Oxidation Processes (AOPs)*.

DEEGAN, A. M., SHAIK, B., NOLAN, K., URELL, K., OELGEMÖLLER, M., TOBIN, J., MORISSEY, A., 2011. Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies. *International Journal of Environmental Science and Technology*., 8, str. 649-666.

ECCLES, H., 1999. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? Trends Biotechnol. 17, str 462-465.

ESIĆ, I., 2009. Galvanotehnika i Ekologija. Seminar: Predobradba materijala i obradba otpadnih voda u galvanotehnici.

EŠKINJA, I., ŠOLJIĆ, Z., 1992. Kvalitativna anorganska kemijska analiza. Zagreb: Tehnološki fakultet u Zagrebu.

FARMER, J. C., WANG, F. T., 1992. Electrochemical treatment of mixed and hazardous wastes: oxidation of ethylene glycol by cobalt(III) and iron(III). IchemE Symp. Ser. 127, str 203-214.

FLEET, B., 1989. Evolution of Electrochemical Reactor Systems for Metal Recovery and Pollution Control. J.T. Stock, M.V. Orna (EDS), Electrochemistry, Past and Present, American Chemical Society, Washington, DC.

FU, F., WANG, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of Environmental Management. 92(3), str 407-418.

FUKUI, Y., YUU, S., 1985. Removal of colloidal particles in electroflotation. Aiche J. 31(2), str 201-208.

GENERALIĆ, E., KRKA, S., 2006. Kemija I. – Analitika. Split.

GOJIĆ, M., 2010. Površinska obradba materijala. Sisak: Metalurški fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

GOZALVEZ, J. M., LORA, J., MENDOZA, J. A., SANCHO, M., 2002. Modelling of a low-pressure reverse osmosis system with concentrate recirculation to obtain high recovery level. Desalination. 144, str 341-345.

GUNATILAKE, S. K., 2015. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater. Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies., Vol 1, Issue 1.

HERRMANN, J. M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today., 53, str. 115-129.

JUANG, R. S., SHIAU, R. C., 2000. Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. J. Membr. Sci. 165, str 159-167.

KAMMEL, R., GUENDUEZ, H., 1982. Review and Outlook on Continous Metal Electrowinning and Recovery Processes from Aqueous Solutions. Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, USA, str 647-657.

KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y. S., LO, W. H., BABEL, S., 2005. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Sci. Total Environ. 366 (2-3) str 409-426.

KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y. S., LO, W. H., BABEL, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chem. Eng. J. 118 str 83-98.

LEE, T. Y., PARK, J. W., LEE, J. H., 2004. Waste green sands as a reactive media for the removal of zinc from water. Chemosphere., 56, str. 571-581.

LEUNG, W. C., WONG, M. F., CHUA, H., LO, W., LEUNG, C. K., 2000. Removal and recover of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge treating industrial effluents and municipal wastewater. Water Sci. Technol. 41 (12), 233-240.

MAYER, D., 2004. Voda od nastanka do upotrebe. Zagreb: Prosvjeta.

MIRBAGHERP, S, A., HOSSEINI, S, N., 2004. Pilot removal plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination*. 171, str 85-93.

MOHAMMAD, B., PIRONNEAU, O., 2004. Shape optimization in fluid mechanics. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 36, str 255-279.

OREŠĆANIN, V., 2013. Arsen u vodama – porijeklo, toksični učinak i metode uklanjanja. *Hrvatske vode.*, 21 (83), str. 7-16.

OREŠĆANIN, V., KOLLAR, R., NAĐ, K., 2011.a. The electrocoagulation/advanced oxidation treatment of the groundwater used for human consumption. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering.*, 46 (14), str. 1611- 1618.

OREŠĆANIN, V., KOLLAR, R., NAĐ, K., LOVRENČIĆ M. I., KOLLAR, I., 2011.b. Characterization and treatment of water used for human consumption from six sources located in the Cameron/Tuba city abandoned uranium mining area. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering.*, 46 (6), str. 627-635.

PAN, B. C., ZHANG, Q. R., ZHANG, W. M., PANA, B. J., DUA, W., LVB, L., ZHANGA, Q. J., XUA, Z. W., ZHANG, Q. X., 2007. Highly effective removal of heavy metals by polymer – based zirconium phosphate: a case study of lead ion. *J. Colloid Interface Sci.*, 310, str. 99-105.

RAJHENBACH, D., 2009. Nova vodna legislativa za pročišćavanje galvanskih otpadnih voda. Seminar: Predobradba materijala i obradba otpadnih voda u galvanotehnici.

RETHIER, A., SCHUSTER, M., 2003. Selective separation and recovery of heavy metal ions using water – soluble N – benzoylthiourea modified PAMAM polymers. *React. Funct. Polym.*, 57, str. 13-21.

SAFFAJ, N., LOUKIL, H., YOUNSSI, S. A., ALBIZANE, A., BOUHRIA, M., PERSIN, M., LARBOT, A., 2004. Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay. *Desalination.*, 168, str. 301-306.

SENEVIRATNE, M., 2007. *A Practical Approach To Water Conservation For Commercial And Industrial Facilities.* Elsevier Ltd.

SHEN, F., GAO, X., CHEN, X., CHEN, G., 2003. Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater. *Chen. Eng. Sci.* 58, str 987-993.

SÖLENARA, M., TUNALIB, S., ÖZCAN, A. S., ÖZCANC, A., GEDIKBAY, T., 2008. Adsorption characteristics of lead (II) ions onto the clay/poly (methoxyethyl) acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions. *Desalination.*, 223, str. 308-322.

ŠOLJIC, Z., 1987. *Osnove kvantitativne kemijske analize.* Zagreb: Tehnološki fakultet. Institut kemijskog inženjerstva u Zagrebu.

TANG, D.-S., ZHANG, L., CHEN, H.-L., ZHENG, X.-O., 2007. Extraction and purification of solanesol from tobacco: (I) Extraction and silica gel column chromatography separation of solanesol. *Separation and purification technology.* 56 (3), str 291-295.

UKMAR, S. N., 2009. *Obrada otpadnih galvanskih voda i emulzija kemijskim postupcima.* Seminar: Predobradba materijala i obradba otpadnih voda u galvanotehnici.

VENGRIS, T., BINKIENE, R., SVEIKAUSKAITE, A., 2001. Nickel, copper and zinc removal from wastewater by a modified clay sorbent. *Appl. Clay Sci.*, 18, str. 183-190.

VRSALOVIC, L., 2012. *GALVANOTEHNIKA.*